

Tesis Doctoral
Carrera del Doctorado en Física

Nanohilos y nanotubos magnéticos.

Preparación, caracterización microestructural y estudio
de las propiedades eléctricas y magnéticas

Carlos Javier Curiale

DOCTORANDO: LIC. C. J. CURIALE

DIRECTOR: DR. R. D. SÁNCHEZ

Laboratorio de Resonancias Magnéticas

INSTITUTO BALSEIRO

Comisión Nacional de Energía Atómica

&

Universidad Nacional de Cuyo

[Noviembre, 2008]

Nanohilos y nanotubos magnéticos.

Preparación, caracterización microestructural y estudio
de las propiedades eléctricas y magnéticas

Carlos Javier Curiale

7 de noviembre de 2008

INSTITUTO BALSEIRO
C.N.E.A. & U.N.Cu.



Carlos Javier Curiale.

Draft date: Noviembre, 2008.

Typeset by the author with the \LaTeX 2 ϵ Documentation System.

All rights reserved. No part of this work may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without prior permission.

*A Mara, Mi Compañera,
por todo lo que significa que esté a mi lado.*

*A Carlos y Beatriz, Mis Padres
por transmitirme la pasión para conseguir lo que deseo.*

Nanohilos y nanotubos magnéticos.

Preparación, caracterización microestructural y estudio de las propiedades eléctricas y magnéticas.

Resumen

En los últimos veinte años, el descubrimiento de diversas e interesantes propiedades eléctricas y magnéticas en sistemas de baja dimensionalidad concentró la atención de gran parte de la comunidad científica. Han sido sintetizados y estudiados un sinnúmero de estructuras de las más variadas composiciones, desde nanohilos y nanotubos hasta películas delgadas y sistemas híbridos basados en diferentes compuestos, desde metales hasta óxidos binarios y ternarios de distintos tipos. En paralelo, resurgió el interés en los óxidos de manganeso con estructura tipo perovskita, entre otras cosas por la gran cantidad de atributos relacionados con el espín, la carga eléctrica y los orbitales atómicos. En este tipo de óxidos, comúnmente conocidos como *manganitas*, la interacción entre las propiedades termodinámicas, magnéticas, de transporte eléctrico, estructurales y mecánicas, da lugar a una física muy rica desde el punto de vista de la variedad de sus fenómenos y muy atractiva desde el punto de vista básico por la complejidad de sus características. Otro gran conjunto de óxidos muy estudiados es el de los *cupratos*, famoso entre otras cosas por encontrarse el fenómeno de la superconductividad en varios de sus componentes.

En esta tesis doctoral combinamos dichos ingredientes, estudiando distintas características y propiedades físicas de nanoestructuras de este tipo de óxidos complejos. Describimos el proceso de síntesis que da lugar a nanotubos (nTs) y nanohilos (nHs) de $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ (LSMO), $\text{La}_{0,66}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ (LCMO), $\text{La}_{0,325}\text{Pr}_{0,300}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$ (LPCMO), $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ (LSCuO) y LaMnO_3 (LMO). Luego, presentamos distintos tipos de estudios realizados con el fin de determinar cuáles son las relaciones entre las características morfológicas y magnéticas de estos compuestos al llevar sus dimensiones a escala nanométrica.

Haciendo uso de las técnicas de microscopía electrónica de transmisión y barrido realizamos una exhaustiva caracterización morfológica.

Mediante distintas técnicas de magnetización DC y resonancia ferromagnética determinamos que en todos los casos las propiedades magnéticas están gobernadas por la estructura granular. En particular, en las nanoestructuras ferromagnéticas de LSMO y LCMO los granos son monodominios magnéticos que interactúan débilmente y en forma dipolar. Observamos en forma directa e indirecta la presencia de una capa magnéticamente muerta que entre otras cosas ayuda a desacoplar magnéticamente los monodominios. Determinamos que la anisotropía de forma de los granos domina sobre la anisotropía magnetocristalina, y es un orden de magnitud mayor que la asociada a la forma tubular o cilíndrica.

En los nTs de LPCMO se ensayaron dos variantes en el método de síntesis, lo cual nos ayudó a observar que las características microscópicas del contacto intergranular juegan un rol fundamental en las propiedades magnéticas. Además, en este caso presentamos resultados preliminares de transporte eléctrico en un único nT.

Finalmente, discutimos algunas características morfológicas de los nTs de LMO con el objetivo de responder preguntas puntuales derivadas del estudio de las otras composiciones. Mostramos evidencias experimentales de que los nTs de LSCuO transicionan a un estado superconductor a baja temperatura transformándolos, según nuestro conocimiento, en los nanotubos superconductores granulares más pequeños de este tipo.

Palabras clave:

nanotubos, nanohilos, nanomagnetismo, manganitas, óxidos complejos, interacciones magnéticas, materiales para spintrónica.

Magnetic nanowires and nanotubes.

Synthesis, microstructural characterization and study of electrical and magnetic properties.

Abstract

In the last twenty years, the discovery of several interesting magnetic and electric properties of low-dimensional systems has focused the attention of a large part of the scientific community. A great amount of structures of the most varied compositions have been synthesized and studied, from nanowires and nanotubes to thin films and hybrid systems based on different compounds, from metals to binary or ternary oxides of different types. Parallel to this development, the interest in manganese oxides with perovskite structure has risen, due to the large amount of attributes associated with the spin, the electric charge and atomic orbitals. In this kind of oxides, commonly known as *manganites*, the interaction between the thermodynamic, magnetic, electronic, structural and mechanical properties leads to a rich and complex physics. These types of materials are very interesting and attractive from the basic research point of view due to the variety and complexity of the phenomena involved. Another large set of deeply studied oxides is that of the cuprates, famous for presenting the phenomenon of superconductivity in several compositions.

In this PhD tesis we combine these ingredients, studying different characteristics and physical properties of nano-structures of this kind of complex oxides. We describe the synthesis process that leads to nanotubes (nTs) and nanowires (nHs) of $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ (LSMO), $\text{La}_{0,66}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ (LCMO), $\text{La}_{0,325}\text{Pr}_{0,300}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$ (LPCMO), $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ (LSCuO) and LaMnO_3 (LMO). We then present different types of studies with the aim of determining which are the relationships between morphology and magnetic properties of these compounds when the size of the magnetic entities is reduced to the nanoscale range.

Using transmission and scanning electron microscopy techniques we performed a comprehensive morphological characterization.

Through different DC magnetization and ferromagnetic resonance techniques we determined that in all cases the magnetic properties are governed by the granular structure. In particular, in the ferromagnetic LSMO and LCMO nanostructured samples the grains are single magnetic domains that couple weakly through dipolar interactions. We note directly and indirectly the presence of a magnetically dead layer which, among other things, helps to decouple the single magnetic domains. We determined that the shape anisotropy of the grains dominates over the magnetocrystalline anisotropy, and is an order of magnitude greater than that associated with the tubular or cylindrical shape.

The LPCMO nTs were synthesized by two different methods, which helped us to see that the microscopic characteristics of the intergranular contact play a fundamental role in the magnetic properties. Moreover, in this case we present preliminary results of resistivity in a single nT.

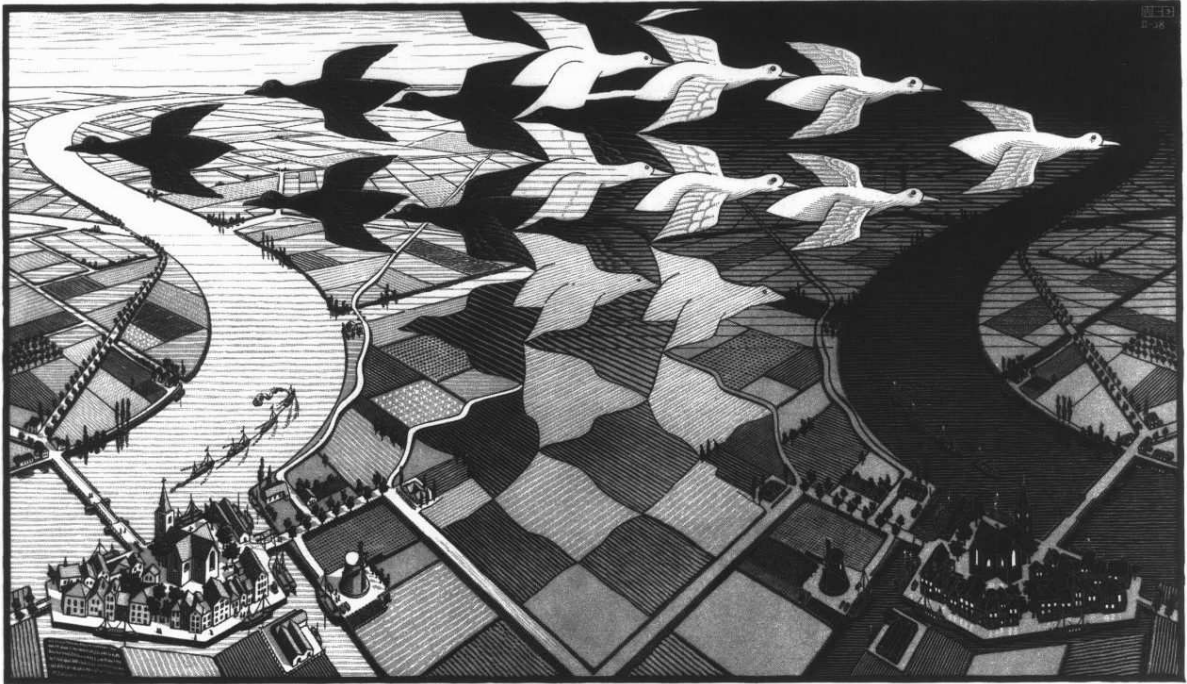
Finally, we discuss some morphological characteristics of the LMO nTs with the aim of answering particular questions arising from the study of other compositions. We show experimental evidence that LSCuO nTs have a superconducting transition near the bulk related value. To our knowledge, these samples are among the smaller granular superconductor nanotubes of this type reported to date.

Keywords:

nanotubes, nanowires, nanomagnetism, manganites, complex oxides, magnetic interactions, materials for spintronics.

Mis ideas están basadas en mi asombro y admiración por las leyes contenidas en el mundo que nos rodea. Quien se maravilla de algo, toma conciencia de algo maravilloso.

Maurits Cornelis Escher, 1898 - 1972 d. C.



Día y Noche, grabado en madera, M. C. Escher, 1938.

No habiendo más que una verdad para cada cosa,
cualquiera que la encuentre sabe tanto como pueda
saberse de ella,.....

René Descartes, de su libro: *Discurso del método...*,
1637 d. C.

Estructura de esta tesis

Este trabajo de tesis está dedicado al estudio de las características microestructurales y de las propiedades eléctricas y magnéticas de nanohilos y nanotubos de manganitas. A lo largo de sus siete capítulos introducimos al lector en la temática abordada, establecemos los modelos y herramientas teóricas necesarias, y luego pasamos a presentar, discutir e interpretar los resultados experimentales. Esto nos permite acceder a una comprensión global de los fenómenos involucrados y el contexto en el que se desarrollan.

La finalidad de estas líneas es la de esbozar la estructura con que se presenta la información contenida en esta tesis.

En el capítulo 1 planteamos el contexto contemporáneo en el que está inmerso este trabajo y las motivaciones que dieron lugar al desarrollo del mismo. Luego, en el capítulo 2 presentamos las características más relevantes de *las manganitas*, principales compuestos estudiados en esta tesis. Describimos la nomenclatura utilizada, la estructura, la configuración electrónica y las propiedades eléctricas y magnéticas. Mostramos cómo los distintos ingredientes involucrados en las propiedades físicas de estos compuestos dan lugar a una gran diversidad de estados, y presentamos los diagramas de fases asociados a las composiciones relevantes para este trabajo. A continuación, en el capítulo 3 abordamos dos ingredientes importantes. El primero de ellos es la descripción detallada de algunos aspectos experimentales, desde las características más relevantes de las distintas técnicas hasta los protocolos de medición. El segundo es delinear los principales modelos teóricos utilizados en el análisis y la interpretación de los resultados.

Desde el capítulo 4 comenzamos la parte original y central de esta tesis. En este capítulo presentamos, discutimos e interpretamos los resultados de las mediciones realizadas sobre las nanoestructuras de $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0,66}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ con distintos diámetros. Esto nos permite establecer una imagen clara de los fenómenos relevantes en este tipo de sistemas y cuál es el papel de cada una de las variables involucradas. Posteriormente, en el capítulo 5 estudiamos nanoestructuras de $\text{La}_{0,325}\text{Pr}_{0,300}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$ de distintos diámetros y sintetizadas por dos métodos diferentes. En estas muestras, la coexistencia de distintas fases eléctricas, magnéticas y estructurales influye fuertemente en las propiedades físicas. En este contexto presentamos y discutimos resultados que nos permiten comprender cómo es afectada esta coexistencia debido a

la reducción drástica de las dimensiones. Para concluir la parte central de esta presentación, exponemos en el capítulo 6 los resultados de dos muestras sintetizadas con el objetivo de responder preguntas puntuales que surgieron durante el transcurso de esta tesis, al estudiar las nanoestructuras descritas anteriormente. Las dos composiciones abordadas son claramente diferentes, el primer caso corresponde a nanotubos de manganita de composición nominal LaMnO_3 y el segundo corresponde a nanotubos del cuprato $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$. El estudio del primer compuesto ayudó a responder preguntas asociadas a la cinética del proceso de síntesis y la morfología final de las nanoestructuras. En el caso de los nanotubos de $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$, el objetivo principal fue lograr sintetizar muestras que presenten una transición superconductora, de manera que el estudio de las propiedades eléctricas de estos sistemas nos permita obtener información sobre la resistencia aportada por los bordes de grano.

Hacia el final, en el capítulo 7, sintetizamos los puntos sobresalientes del trabajo a modo de conclusiones. Estos puntos resumen y presentan una visión clara y exhaustiva de las características y propiedades físicas de estos sistemas.

En los Apéndices A y B, en la parte de complementos, se muestran una serie de micrografías que ayudan a completar la imagen formada sobre las características morfológicas y algunos aspectos del proceso de síntesis de las nanoestructuras descritas en los capítulos 4 y 5. Finalmente, exponemos la lista de citas bibliográficas y un índice temático.

Índice de contenidos

I	Fundamentos	1
1.	Motivación del trabajo	3
2.	Introducción a la física de los compuestos estudiados	7
2.1.	Estructura cristalina y síntesis química de las manganitas	8
2.2.	Configuración electrónica de las manganitas	12
2.3.	Propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas	14
2.3.1.	Interacciones de intercambio	15
2.3.2.	Magnetorresistencia	17
2.3.3.	Diagramas de fases	19
2.3.4.	Separación de fases	22
3.	Modelos teóricos y técnicas experimentales	25
3.1.	La síntesis de las nanoestructuras estudiadas	26
3.2.	Caracterización morfológica y estructural	28
3.3.	Magnetismo DC	33
3.3.1.	Anisotropías y dominios magnéticos	33
3.3.2.	Magnetización en función de la temperatura y campo magnético	39
3.3.3.	Remanencia IRM-DCD	42
3.3.4.	Relajaciones y volumen de activación	44
3.3.5.	Curvas inversas de primer orden (FORC)	45
3.4.	Resonancia magnética	51
3.5.	Litografía electrónica	54
II	Resultados	57
4.	Nanoestructuras de $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0,66}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$	59
4.1.	Síntesis de las nanoestructuras de LSMO y LCMO	60
4.2.	Morfología de las nanoestructuras de LSMO y LCMO	60

4.3. Magnetización de las nanoestructuras de LSMO y LCMO	65
4.3.1. Dependencia con la temperatura	66
4.3.2. Dependencia con el campo magnético y parámetros relacionados	75
4.3.3. Remanencia e interacciones	88
4.3.4. Relajaciones y volumen de activación	92
4.3.5. Resonancia ferromagnética de nanotubos de LSMO	94
4.3.6. Diagramas FORC	101
4.4. Conclusiones sobre las nanoestructuras de LSMO y LCMO	106
5. Nanoestructuras de $\text{La}_{0,325}\text{Pr}_{0,300}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$	111
5.1. Síntesis de las nanoestructuras de LPCMO	111
5.2. Morfología de las nanoestructuras de LPCMO	112
5.3. Magnetización de las nanoestructuras de LPCMO	116
5.3.1. Dependencia en temperatura	117
5.3.2. Dependencia con el campo magnético	119
5.3.3. Campo coercitivo	123
5.3.4. Efectos del método de síntesis	123
5.4. Resistividad de un nanotubos individual de LPCMO	129
5.5. Conclusiones sobre las nanoestructuras de LPCMO	132
6. Nanoestructuras de otras composiciones	135
6.1. LaMnO_3	135
6.2. $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$	139
6.3. Conclusiones sobre las nanoestructuras de LMO y LSCuO	143
III Conclusiones	145
7. Conclusiones generales	147
IV Complementos	153
A. Micrografías de $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0,66}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$	157
B. Micrografías de $\text{La}_{0,325}\text{Pr}_{0,300}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$	163
C. Trabajos publicados durante el doctorado	167
Bibliografía	207
Índice de temas	217

Índice de tablas

4.1. Parámetros morfológicos de las nanoestructuras de LSMO y LCMO.	63
5.1. Parámetros morfológicos de las nanoestructuras de LPCMO.	115
6.1. Parámetros morfológicos de las nanoestructuras de LMO.	136

Índice de figuras

2.1. Estructura de la Perovskita ideal.	8
2.2. Desdoblamiento y ocupación de los 5 orbitales 3d del Mn en un campo cristalino de simetría octaédrica.	13
2.3. Esquema del mecanismo de doble intercambio.	16
2.4. Magnetización, resistividad y magnetorresistencia para una muestra cerámica de $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$	18
2.5. Diagrama de fases magnéticas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	20
2.6. Diagramas de fases magnéticas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ y $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	21
2.7. Diagrama de fases de distintas manganitas con nivel de dopaje fijo $x = 1/2$ en función del factor de tolerancia.	22
2.8. Diagrama de fases magnéticas de la serie $\text{La}_{\frac{5}{8}-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{\frac{3}{8}}\text{MnO}_3$ y micrografías de campo oscuro donde se puede apreciar la PS.	24
3.1. Esquema de una reflexión de Bragg.	29
3.2. Esquema de la columna de un TEM.	31
3.3. Esquema del trazado de rayos dentro de un TEM para los casos de campo claro y campo oscuro.	32
3.4. Esquema genérico de un ciclo de histéresis de un material ferromagnético.	40
3.5. Ciclos de histéresis correspondientes a un sistema de Stoner - Wohlfarth.	41
3.6. Esquema de un operador de histéresis correspondiente al modelo de Preisach.	46
3.7. Esquema de una curva inversa de primer orden.	49
3.8. Simulaciones de diagramas FORC de partículas monodominio.	50
3.9. Convención adoptada para la denominación de las variables involucradas en la ecuación de Smit y Beljers.	52
3.10. Imagen SEM de un juego de contactos eléctricos de Au depositados sobre un sustrato de silicio nitrurado.	54
3.11. Imagen SEM de un sustrato con contactos realizados por litografía electrónica.	56
3.12. Detalle de la zona central de un juego de contactos eléctricos de Au.	56
4.1. Micrografías SEM de nTs de LCMO y TEM de la pared de un nT de LCMO.	61

4.2. Micrografías TEM de campo claro y oscuro de un mismo nT de LSMO.	62
4.3. Micrografías de campo claro de nanoestructuras de LCMO sintetizadas en moldes con poros de 200 nm.	63
4.4. Histograma de distribución de diámetros de granos cristalinos para el conjunto de nTs de LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm.	64
4.5. Patrón de difracción de electrones de un conjunto de nTs.	65
4.6. Magnetización en función de la temperatura con $H = 100$ Oe, para nTs de LSMO y LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm de diámetro.	66
4.7. Magnetización en función de la temperatura con $H = 12$ kOe, para nTs de LSMO y LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm de diámetro.	68
4.8. Esquema de la capa magnéticamente muerta de un grano	70
4.9. Micrografías TEM de alta resolución de los granos que forman las nanoestructuras de LCMO.	71
4.10. Magnetización en modo ZFC y FCC en función de la temperatura para nanoestructuras de LSMO de distintos diámetros.	73
4.11. Magnetización en modo ZFC y FCC en función de la temperatura para nanoestructuras de distintos diámetros y polvo de LCMO.	73
4.12. Magnetización en función del campo magnético para nTs de LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm.	75
4.13. Magnetización remanente y de saturación (extrapolada a campo nulo) para nanoestructuras de LSMO a $T = 130$ K.	78
4.14. SQR para nanoestructuras de LSMO y LCMO en función de T	79
4.15. Magnetización en función de H/T en el régimen SPM para nTs de LSMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm.	81
4.16. Magnetización en función de H/T realizada a 348 K y parámetros del ajuste realizado con una función de Langevin.	82
4.17. H_C en función de \sqrt{T} correspondiente a las distintas nanoestructuras de LSMO y LCMO.	83
4.18. H_C en función de \sqrt{T} correspondientes a los valores predichos para un sistema de Stoner-Wohlfarth y para los nTs de 1000 nm de LSMO y LCMO.	85
4.19. Magnetización en función del campo magnético para las nanoestructuras de LCMO sintetizados en moldes con poros de 200 nm de diámetro nominal a $T = 14$ K. . .	86
4.20. M_{IRM} y M_{DCD} , a distintas temperaturas, correspondientes a los nTs de LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm.	88
4.21. M_{DCD} vs. M_{IRM} y diagramas de Henkel de las nanoestructuras y el polvo de LCMO a $T = 100$ K.	89
4.22. δm en función de H y M_{DCD} en función de M_{IRM} para las nanoestructuras de LSMO a $T = 100$ K.	90

4.23. δm en función de H y M_{DCD} en función de M_{IRM} para las nanoestructuras de LCMO a $T = 100$ K.	91
4.24. δm en función de H_r para nanoestructuras de LSMO y LCMO sintetizados en moldes con poros de 200 y 1000 nm.	92
4.25. Magnetización en función del tiempo a $T = 90$ K con $H = 100$ Oe de nTs de LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm.	93
4.26. Micrografías SEM de nanotubos de LSMO, dispersados y alineados.	95
4.27. Espectros de FMR de nanotubos alineados de LSMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm.	96
4.28. Relación de dispersión para el caso particular de los nTs alineados de LSMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm.	99
4.29. H_{res} en función del ángulo relativo entre el eje de simetría de los nTs y el campo magnético externo.	100
4.30. Curvas inversas de primer orden correspondientes a los nTs de LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm a $T = 90$ K.	102
4.31. Distribución FORC correspondiente a nTs de LSMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm a $T = 90$ K.	103
4.32. Distribuciones FORC correspondiente a nTs de LSMO y LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm a $T = 90$ K.	104
4.33. Distribuciones FORC correspondiente a polvo de nanopartículas y nTs de LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm, ambos $T = 90$ K.	106
4.34. Distribuciones FORC correspondiente a nTs de LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm a $T = 90$ K y 150 K.	107
5.1. Difractogramas de nanoestructuras de LPCMO obtenidos por el método LI-A en moldes con distinto tamaño de poro.	112
5.2. Micrografía SEM de nTs de LPCMO.	113
5.3. Micrografía TEM de nanotubos sintetizados en moldes con poros de 200nm.	114
5.4. Histograma de distribución de diámetros de granos cristalinos para el conjunto de nTs de LPCMO sintetizados en moldes con poros de 200 nm.	115
5.5. Magnetización en función de la temperatura con $H = 100$ Oe, para nTs de LPCMO sintetizados por el método LI-A en moldes con poros de 1000 nm.	117
5.6. Magnetización FCW en función de la temperatura para nTs sintetizados por el método LI-A en moldes con poros de distintos diámetros.	118
5.7. Magnetización en función del campo magnético para nTs sintetizados por el método LI-A en moldes con poros de 1000 nm.	119
5.8. Magnetización en función del campo magnético (a $T = 5$ K) para nTs sintetizados por el método LI-A en moldes con poros de 1000 nm.	120

5.9. Magnetización en función del campo magnético para nanoestructuras sintetizados por el método LI-A en moldes con poros de distintos diámetros.	120
5.10. Derivada de M_i de los ciclos de histéresis en función del campo magnético aplicado, a distintas temperaturas para nTs de LPCMO sintetizados por el método LI-C en moldes con poros de 1000 nm.	121
5.11. χ_{HF} correspondiente a la curva M_i y a la curva remagnetizante a 10 kOe para nanoestructuras sintetizados por el método LI-C en moldes con poros de 1000 nm.	122
5.12. H_C en función de la temperatura para nanoestructuras sintetizadas por el método LI-A en moldes con poros de distintos diámetros.	123
5.13. Magnetización FCW en función de la temperatura para nTs y nHs sintetizados por el método LI-A y LI-C en moldes con poros de distintos diámetros.	124
5.14. Magnetización FCW en función de la temperatura para muestras de polvo, pastilla sin sinterizar y nTs sintetizados en moldes con poros de 1000 nm.	125
5.15. Magnetización en función del campo magnético para nanoestructuras sintetizadas por el método LI-A y LI-C en moldes con poros de 1000 nm y 100 nm.	127
5.16. Derivada de M_i en función del campo magnético a 90 K para nTs y nHs de LPCMO sintetizados por distintos métodos en moldes con poros de 1000 nm y 100 nm.	128
5.17. H_C en función de la temperatura para nanoestructuras sintetizadas por los métodos LI-C y LI-A, en moldes con poros de 1000 nm y 50 nm.	128
5.18. Imagen SEM de un nT con contactos de Au realizados por litografía electrónica. .	129
5.19. Resistencia en función de la temperatura para el nT de la figura 5.18.	130
5.20. Resistencia en función de la temperatura, medida con 100 pA y 50 pA en ambos sentidos, para el nT de la figura 5.18.	131
6.1. Nanotubos de LMO obtenidos en moldes con poros de 1000 nm.	136
6.2. Micrografía TEM de un nT de LMO obtenido en moldes con poros de 200 nm. .	137
6.3. Diámetros cristalinos de los granos que componen las paredes de los nTs sintetizados en moldes con poros de 200 nm y 1000 nm de LMO, LSMO, LCMO y LPCMO.	137
6.4. Magnetización en función de la temperatura, para los nTs de LMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm.	138
6.5. Magnetización en función del campo magnético, para los nTs de LMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm.	139
6.6. Imagen SEM de nTs de LSCuO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm. . .	141
6.7. Micrografías TEM de campo claro de campo oscuro de una misma zona de un nT de LSCuO.	141
6.8. Magnetización ZFC con $H = 100$ Oe de un conjunto de nTs de LSCuO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm de diámetro nominal.	142

A.1. Micrografías TEM de campo claro correspondientes a nanoestructuras de LSMO sintetizadas en moldes con poros de 100 nm.	158
A.2. Micrografías TEM de nanoestructuras de LSMO sintetizadas en moldes con poros de 600 nm.	158
A.3. Micrografías TEM de campo claro y oscuro correspondientes a distintas nanoestructuras de LSMO sintetizada en moldes con poros de 1000 nm.	159
A.4. Imagen TEM de campo claro de un nT de LSMO sintetizado en poros de 1000 nm.	160
A.5. Micrografía SEM un nT de LCMO sintetizado en poros de 1000 nm.	160
A.6. Micrografías TEM de alta resolución de los granos que forman las nanoestructuras de LSMO, con zona amorfa.	161
A.7. Micrografías TEM de alta resolución de los granos que forman las nanoestructuras de LSMO, sin zona amorfa.	161
B.1. Micrografías SEM de nTs de LPCMO sintetizados por el método LI-A en moldes con poros de 1000 nm.	164
B.2. Micrografías TEM de campo claro y oscuro de nTs de LPCMO sintetizados por el método LI-A en moldes con poros de 1000 nm.	165
B.3. Micrografías TEM de campo claro y oscuro de un nT de LPCMO sintetizados por el método LI-A en un molde con poros de 100 nm.	165
B.4. Micrografías TEM de campo claro y oscuro de un nT de LPCMO sintetizados por el método LI-A en un molde con poros de 50nm.	166

Acrónimos y abreviaturas

Instituciones:

CAB Centro Atómico Bariloche

CAC Centro Atómico Constituyentes

CNEA Comisión Nacional de Energía Atómica

CONICET Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

FCEN Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

IB Instituto Balseiro

RM Laboratorio de Resonancias Magnéticas

BT Laboratorio de Bajas Temperaturas

RN3M Red nacional de magnetismo y materiales magnéticos

UBA Universidad de Buenos Aires

UNCu Universidad Nacional de Cuyo

Compuestos y magnitudes relacionadas:

LPCMO $\text{La}_{0,325}\text{Pr}_{0,300}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$

LCMO $\text{La}_{0,66}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$

LSMO $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$

LMO LaMnO_3

LSCuO $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$

r_A Radio iónico del sitio A

$\langle r_A \rangle$ Radio iónico medio del sitio A

t Factor de tolerancia

x Nivel de dopaje

φ Ángulo Mn – O – Mn

Técnicas y equipos:

DCD Desmagnetización DC

DRX Difracción de rayos X

EDS Espectroscopía de dispersión de energía

FMR Resonancia ferromagnética

FCC *Field cool cooling*

FCW *Field cool warming*

IRM Magnetización remanente isotérmica

LI-A Llenado asistido

LI-C Llenado por capilaridad

MPMS Sistema de medición de propiedades magnéticas

SEM Microscopía electrónica de barrido

SQUID *Superconducting quantum interference device*

TEM Microscopía electrónica de transmisión

VSM Magnetómetro de muestra vibrante

ZFC *Zero field cooling*

τ_m Tiempo característico de medición

Estados:

AFM Antiferromagnético

AFMCO Antiferromagnético con orden de carga

CO Orden de carga

CD Desorden de carga

FM Ferromagnético

FMM Ferromagnético metálico

FMI Ferromagnético aislante

OO Orden orbital

PM Paramagnético

PMI Paramagnético aislante

PS Separación de fases

SPM Superparamagnético

Transiciones:

T_B Temperatura de bloqueo

T_C Temperatura de Curie

T_{CO} Temperatura de transición a un estado con orden de carga

Constantes:

\hbar Constante de Planck reducida

k_B Constante de Boltzmann

μ_B Magnetón de Bohr

Dispositivos:

CCD *Charge-coupled device*

FET Transistor de efecto de campo

SOFCs Celdas de combustibles de óxidos sólidos

TRC Tubo de rayos catódicos

Efectos:

CMR Magnetorresistencia colosal

GMR Magnetorresistencia gigante

MR Magnetorresistencia

Magnitudes asociadas a las muestras:

d Diámetro del grano cristalino

MDL Capa magnéticamente muerta

nT Nanotubo

nH Nanohilo

nP Nanopartícula

w Espesor de la pared de los nanotubos

ϕ_o Diámetro exterior promedio del conjunto de nanoestructuras

σ_{ϕ_o} Desviación estándar del diámetro exterior promedio del conjunto de nanoestructuras

σ_d Desviación estándar del diámetro del grano cristalino

σ_w Desviación estándar del espesor de la pared de los nanotubos

Magnitudes asociadas a las propiedades magnéticas:

DE Doble intercambio

D_s Diámetro crítico de monodominio magnético

E_{CF} Barrera de energía debida al campo cristalino

E_{JT} Barrera de energía debida al efecto Jahn-Teller

E_{ms} Energía magnetostática

g Factor de desdoblamiento espectroscópico o *factor-g*

H_a Campo de inversión en las *curvas inversas de primer orden*

H_C Campo coercitivo

H_d Campo desmagnetizante

H_f Campo de fluctuaciones

H_{res} Campo de resonancia

H_S Campo de saturación

J_{ex} Integral de intercambio

J_H Constante de intercambio intra-atómica

K Constante de anisotropía uniaxial

\bar{K} Constante de anisotropía promedio

K_s Constante de anisotropía de forma

M_0 Magnetización de Saturación extrapolada a campo nulo

M_{DCD} Magnetización medida durante el experimento DCD

m_{DCD} M_{DCD} normalizada al valor de saturación

M_i Curva virgen del ciclo de histéresis o magnetización inicial

M_{IRM} Magnetización medida durante el experimento IRM

m_{IRM} M_{IRM} normalizada al valor de saturación

M_r Magnetización remanente

M_S Magnetización de saturación

N_d Factor desmagnetizante

S Viscosidad magnética

SE Superintercambio

SQR Relación de cuadratura del ciclo de histéresis

S-W Sistema o modelo de Stoner - Wohlfarth

t_{ij} Integral de transferencia de DE

v_{ac} Volumen de activación magnético

V_p Volumen de partícula monodominio magnético

γ Factor giromagnético

ΔH_{pp} Ancho de línea pico a pico

δ Ancho de la pared de dominio magnético

δm Remanencia diferencial

σ_w Energía por unidad de área de la pared de dominio magnético

χ_{HF} Susceptibilidad de alto campo

χ_{irr} Susceptibilidad irreversible

Parte I

Fundamentos

Pon todo lo que eres en lo mínimo que hagas.

Fernando Pessoa, 1888 - 1935 d. C.

1

Motivación del trabajo

Desde hace varias décadas los óxidos son el centro de la atención en el ámbito de la física de la materia condensada, no sólo por los intereses tecnológicos involucrados, sino también por el desafío que significan desde el punto de vista de la investigación básica. El caso más emblemático de todos probablemente sea el de los óxidos semiconductores utilizados en la industria electrónica. En la actualidad, por año, se fabrican más de 10^{18} transistores de efecto de campo (FET) donde se tiene un canal aislante hecho comúnmente de óxido de silicio. Estos dispositivos, invaden nuestras vidas en las más variadas circunstancias y lugares, desde los medios de transporte hasta las comunicaciones, dentro de teléfonos celulares, electrodomésticos, autos, trenes, aviones, equipamiento médico, computadoras etc [1]. Este formidable avance científico tecnológico de la electrónica se basa exclusivamente en el uso y manipulación de la carga de los electrones.

Sin embargo en estos días, el nuevo paradigma de la electrónica está asociado al grado de libertad de espín de los electrones. La manipulación y el control de esta variable del sistema tendrá un fuerte impacto en futuros dispositivos asociados a la memoria no volátil, al aumento en la velocidad de procesamiento, la disminución del consumo de potencia y el aumento en la densidad de integración [2]. A partir de esto, está emergiendo una nueva rama en la ciencia y la tecnología conocida como *espintrónica*, donde ya no sólo interviene la carga, sino también el espín del electrón. En este contexto ambas propiedades son portadoras de la información que se desea transmitir. Una de las mayores apuestas por el momento es la de desarrollar una nueva generación de dispositivos que combinen la microelectrónica convencional con los efectos dependientes del espín, los cuales generalmente están asociados a la interacción entre el espín de

los portadores y las propiedades magnéticas del material que los contiene [3]. Sin embargo, para lograr la integración exitosa del grado de libertad de espín con la tecnología existente, hay que resolver distintas cuestiones de índole técnica como ser la inyección, el transporte, el control, la manipulación y la detección del estado de polarización de corrientes polarizadas en espín. Para esto es fundamental conocer y entender las propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales que potencialmente formarán parte de estos dispositivos.

Una gran cantidad de óxidos mixtos $(A,A')BO_3$ con estructura tipo perovskita han formado parte de esta nueva rama de la física casi desde sus inicios, en particular aquellos en los que $B = Mn$. La razón del interés en este tipo de óxidos, popularmente conocidos como manganitas, radica en la gran variedad de cualidades relacionadas con el espín, la carga eléctrica y los orbitales atómicos, que combinadas llevan a una peculiar interacción entre las propiedades termodinámicas, magnéticas, de transporte eléctrico, estructurales y mecánicas. Entre otros aspectos, bajo ciertas condiciones se pueden observar características tales como transporte eléctrico polarizado en espín, magnetorresistencia colosal (CMR) y efectos de memoria no volátil [4–7]. El radio iónico medio del sitio A de la perovskita, es un parámetro muy importante para determinar sus propiedades magnéticas y de transporte eléctrico. Para radios iónicos del sitio A grandes y niveles de dopaje de alrededor de $x = 0,33$, las manganitas son metálicas y presentan un carácter ferromagnético (FM), dos ejemplos clásicos de esto son el $La_{0,66}Sr_{0,33}MnO_3$ (LSMO) y el $La_{0,66}Ca_{0,33}MnO_3$ (LCMO) [8, 9]. Otro fenómeno que se ha observado en estos sistemas es la separación de fases (PS), la cual consiste en una coexistencia espontánea e intrínseca de regiones que manifiestan un orden de largo alcance con propiedades eléctricas y magnéticas claramente diferentes [4, 10, 11]. Desde hace ya algunos años, se cuenta con evidencia experimental y nuevas técnicas, como ser microscopías electrónicas y de efecto túnel, que han permitido tener una observación directa del fenómeno de PS [12–15]. Dada la gran relación que existe entre las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas, las fracciones molares de las distintas fases que coexisten pueden ser sintonizadas entre otras cosas controlando el tamaño de grano [16]. En particular, para radios iónicos pequeños, en el sitio de la tierra rara, una de las manganitas más representativas que presenta coexistencia de las fases ferromagnética metálica (FMM) y orden de carga (CO) es $La_{0,325}Pr_{0,300}Ca_{0,375}MnO_3$ (LPCMO). Como ingrediente adicional en los sistemas granulares, se ha observado una CMR extrínseca a bajos campos, efecto que se ve fuertemente incrementado al reducir el tamaño de grano, lo cual ha generado gran interés en estos sistemas, como buenos candidatos para potenciales aplicaciones [17–19].

En paralelo al desarrollo de la espintrónica, en los últimos años, la investigación en sistemas de baja dimensionalidad como nanohilos, nanotubos y películas delgadas ha sido objeto de gran atención por parte de la comunidad científica. Nanoestructuras de carbono, nanotubos y películas delgadas con diversas e interesantes propiedades eléctricas y magnéticas son el centro de la atención en la actualidad [20–24]. Las características más notables y potenciales aplicaciones de las nanoestructuras tubulares de óxidos complejos han sido recientemente resaltadas en la literatura científica [3, 7, 25].

En la actualidad, los avances logrados en los métodos de síntesis química han permitido la fabricación de diversas estructuras inorgánicas tubulares y cilíndricas de distintas composiciones. Algunos casos destacables son los óxidos de vanadio [26–30], el niquelato de lantano [31], titanato de bario [23], óxido de estaño [32], dióxido de titanio [33] y distintos tipos de manganitas [34–37]. Estas estructuras a su vez pueden presentar muy diversas propiedades como ser ferroelectricidad [23], transporte eléctrico polarizado en espín, ferromagnetismo y magnetorresistencia [38], como así también importantes características catalíticas [32, 39]. Esto ha abierto un amplio espectro de posibles nuevas aplicaciones, por citar algunas podemos decir que los nanotubos de óxidos, pueden ser usados como nuevos componentes de futuros dispositivos nanoelectrónicos [40, 41], transductores o sensores de gases [3, 25, 32] y como cátodos de celdas de combustibles de óxidos sólidos (SOFCs) [39], entre otras aplicaciones.

Con el objetivo de poder aportar en esta temática, nuestro grupo se abocó a trabajar en la síntesis y caracterización morfológica, estructural, magnética y eléctrica de nanoestructuras de manganitas, principalmente de LSMO, LCMO y LPCMO. En los próximos capítulos, y siguiendo el orden descrito en la página VII, presentamos y discutimos los resultados más importantes de estos sistemas.

*El mundo del hombre contemporáneo se funda sobre
los resultados de la ciencia: el dato reemplaza al mito,
la teoría a la fantasía, la predicción a la profecía.*

Mario Bunge, 1919 - ? d. C.

2

Introducción a la física de los compuestos estudiados

El objetivo de este capítulo es el de brindar los conceptos necesarios para poder situar al lector en el contexto actual en que se encuentra el conocimiento general sobre los compuestos y sistemas abordados a lo largo de esta tesis doctoral.

Con respecto a este tipo de óxidos de manganeso, y a modo de resumen histórico, podemos comenzar diciendo que los primeros reportes experimentales de propiedades físicas, datan del inicio de los años 50 y corresponden a Jonker y van Santen [42–44]. Pocos años después, Volger [45] observó por primera vez, en una muestra de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, una gran variación de la resistencia eléctrica con la aplicación de campo magnético. A su vez, Wollan y Koehler [46] realizaron una caracterización completa de la estructura cristalina y magnética de una familia particular de estos compuestos, la cual gracias a Goodenough [47] pudo ser mejor comprendida. En paralelo, modelos teóricos desarrollados en 1951 por Zener [48] y generalizados en 1956 por Anderson y Hasegawa [49] permitieron entender el mecanismo particular de intercambio presente en estos materiales. Este mecanismo, resulta ser el responsable principal de las propiedades de estos compuestos y es denominado desde aquel entonces como doble intercambio (DE).

La investigación en estos sistemas durante las cuatro décadas siguientes a los trabajos pioneros mencionados en el párrafo anterior, a pesar de no haberse extinguido, no produjo avances cualitativos. Sin embargo, durante la primera mitad de la década de los 90 y de la mano del las

potenciales aplicaciones tecnológicas, resurgió fuertemente el interés en estos óxidos. Podemos destacar el trabajo de R. von Helmolt y colaboradores [50] de 1993, y el de S. Jin y colaboradores [51] de 1994 como los que marcaron este renacimiento del interés en las manganitas. A partir de estos, la gran disminución de la resistencia eléctrica originalmente observada por Volger en 1954 fue bautizada como magnetorresistencia colosal (CMR).

En las secciones venideras iremos profundizando distintas características y propiedades sobresalientes de estos compuestos.

2.1. Estructura cristalina y síntesis química de las manganitas

Desde un punto de vista estructural, las manganitas son óxidos de manganeso pseudo cúbicos. Más específicamente, su estructura cristalina es del tipo perovskita, cuya notación química más general es ABO_3 ; aquí A y B pueden ser distintos tipos de iones y O son los oxígenos que conforman el óxido. En la figura 2.1 se muestra la estructura más simple de este tipo, la cual corresponde al caso cúbico ($Pm\bar{3}m$).

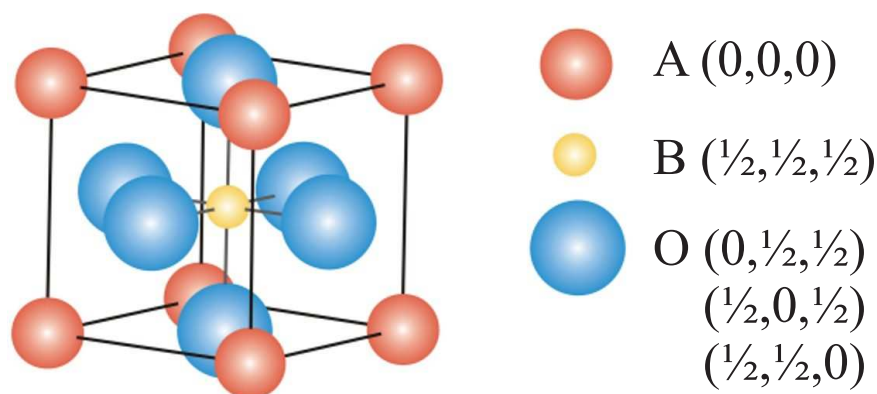


Figura 2.1: Estructura de la perovskita ideal y posiciones cristalográficas de los distintos iones.

En los vértices del cubo se encuentra el sitio A con coordinación¹ 12, y habitualmente ocupado por una tierra rara o un ion divalente. En el centro de las caras del cubo se ubican cada uno de los 6 átomos de oxígeno formando un octaedro, y por último, en su centro se encuentra el sitio B con una coordinación² de 6, ocupado generalmente por un metal de transición. En nuestro caso concreto el metal de transición que ocupa el sitio B es siempre un ion manganeso (Mn), el cual le confiere el nombre de *manganitas* a esta gran familia de óxidos.

¹Esto se cumple solamente si la estructura de la perovskita es cúbica, y no necesariamente si se encuentra distorsionada.

²Al igual que el sitio A, esto será completamente cierto si la estructura de la perovskita es cúbica.

Considerando la estructura de la figura 2.1, compacta y formada por esferas rígidas de radio igual a los radios iónicos (r_A , r_B y r_O), se satisface por cuestiones geométricas la siguiente igualdad:

$$d(A-O) = \sqrt{2} \cdot d(B-O), \quad (2.1)$$

donde $d(A-O) = r_A + r_O$ y $d(B-O) = r_B + r_O$ son las distancias entre los oxígenos y los distintos cationes. En la mayoría de los casos en los que se obtienen compuestos químicamente estables esto no se cumple estrictamente, lo cual hace que la estructura cristalina se encuentra distorsionada y la perovskita deje de ser cúbica [5]. En líneas generales, además de la diferencia en el radio iónico de los cationes, hay diversos factores que producen estas distorsiones. Dependiendo del tipo de distorsión, la celda será romboédrica ($R3c$), tetragonal ($I4/mmm$) u ortorrómbica ($Pnma$, $Pbnm$). Una de las distorsiones características más reportadas es que el grupo O_6 cambie su forma y pase de ser un octaedro a una bipirámide tetragonal. Otra distorsión característica es que el octaedro MnO_6 se incline o rote respecto a sus vecinos, al reducirse el tamaño de la cavidad ocupada por el catión del sitio A. Ambas distorsiones pueden darse juntas o por separado en forma independiente.

Una visión más general del problema nos lleva a definir el factor de tolerancia (t). Originalmente introducido por Goldsmith [52] en el estudio de las estructuras cristalinas, está dado por una relación geométrica entre las distancias existentes entre los distintos átomos de la perovskita [5, 8],

$$t = \frac{d(A-O)}{\sqrt{2} \cdot d(B-O)}, \quad (2.2)$$

el cual podemos ver en la ecuación (2.3), expresado en término de los radios iónicos:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)}. \quad (2.3)$$

El factor de tolerancia predice qué tipo de distorsiones tendrá el sistema debido a la diferencia de tamaños³ de los iones tomando como referencia la estructura ideal. Esencialmente describe cómo la red de iones del sitio A afectará el espacio disponible de la red tridimensional de octaedros MnO_6 .

En el caso en que la estructura de la perovskita sea cúbica y el empaquetamiento sea compacto, según la ecuación (2.1) se cumplirá que $t = 1$. Sin embargo, es común encontrar estructuras perovskitas estables con valores entre $0,78 \lesssim t \lesssim 1,05$. Si $t < 1$, las longitudes de los enlaces $Mn - O$ disminuirán y los octaedros se inclinarán y rotarán acomodándose al reducido espacio en torno del sitio A, resultando en un ángulo menor a 180° para el enlace $Mn - O - Mn$.

³Esta es la traducción al castellano de la frase en inglés *size mismatch*. Término técnico muy frecuentemente utilizado en este ámbito.

En los casos en los que en el sitio A de la perovskita se encuentre más de un tipo de ion, el valor de r_A correspondiente será el valor promedio (ponderado por la fracción relativa de cada uno de los tipos de iones) el cual se representa como $\langle r_A \rangle$.

Otro factor a tener en mente a la hora de caracterizar la distorsión propia de la perovskita, es el *desorden catiónico* de la muestra, asociado a la sustitución de los iones del sitio A. Este efecto, inherente al tipo de muestras, ha sido estudiado desde mediados de los años 90 por Rodríguez-Martínez y Attfield [53]. Las distintas evidencias experimentales muestran que este parámetro juega un papel crucial en las propiedades de las manganitas ya que entre otras cosas deprime la aparición del ferromagnetismo [53, 54]. Para cuantificar este efecto asociado a las diferencias de tamaños de los iones del sitio A, se recurre habitualmente a la *dispersión cuadrática media* de la distribución de radios de los iones que ocupan este sitio⁴.

$$\sigma^2 = \sum_i y_i \cdot (r_i - \langle r_A \rangle)^2. \quad (2.4)$$

En esta expresión, el índice i hace referencia a todos los tipos de iones distintos presentes en el sitio A, r_i es el radio de cada uno de esos iones y por último, y_i es la fracción que hay de cada ion en el compuesto. Este parámetro cuantifica la diferencia entre los radios de los diferentes iones que pueden ocupar ese sitio, pesados con su respectiva fracción relativa.

Dentro del gran subgrupo de óxidos de manganeso que forman las manganitas, generalmente se estudian sistemas cuya composición contenga en el sitio A más de un tipo de ion. En algunos casos lo que se busca es variar solamente su radio iónico⁵, reemplazando parte de A^{3+} por A'^{3+} , y en otros, se busca cambiar el estado de oxidación del ion Mn reemplazando una cierta cantidad de A^{3+} por A'^{2+} .

Para la fracción de cada uno de estos elementos se suelen usar las variables x e y . En el primero de los casos, x es la fracción de iones con distintos estados de oxidación y la formula usada es $A_{1-x}A'_x\text{MnO}_3$. En el segundo, y se usa para la fracción de iones con diferentes radios iónicos.

A continuación listamos algunas de las familias más estudiadas. Están separadas en dos columnas diferentes según varíe el estado de oxidación del Mn, en la columna rotulada con x , o solamente el radio iónico medio, en la columna rotulada con y .

x	y
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5-y}\text{Ba}_y\text{MnO}_3$
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$
$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	$\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_3$
$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	$\text{La}_{\frac{2}{3}-y}\text{Y}_y\text{Ca}_{\frac{1}{3}}\text{MnO}_3$
$\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	$\text{La}_{\frac{5}{8}-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{\frac{3}{8}}\text{MnO}_3$

⁴Esta es otra forma de caracterizar el *size mismatch*, la cual complementa al factor de tolerancia.

⁵En este caso estamos suponiendo que tanto A^{3+} como A'^{3+} son iones trivalentes con distinto radio iónico, pero lo mismo sería en el caso que ambos sean divalentes.

Estos sistemas pueden considerarse como una solución sólida de los compuestos con dopaje extremo. Generalmente, los valores que adopta cada una de las variables dependen de la forma en que se haya escrito la fórmula química. Por ejemplo, en el compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ los valores extremos de la variable x son 0 y 1, a partir de lo cual podemos pensarlo como una mezcla de LaMnO_3 y CaMnO_3 , cuyos estados de oxidación son $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ y $\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-}$, obteniendo de esta forma un sistema de valencia mixta⁶ del tipo $(\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Ca}_x^{2+})(\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+})\text{O}_3^{2-}$.

Diferentes métodos de síntesis se han desarrollado para este tipo de óxidos, lo cual está asociado a mejorar la pureza de los productos de la síntesis, minimizar los tiempos y temperaturas involucradas y aumentar la reproducibilidad de las características físico químicas de estos materiales. Distintos procedimientos son utilizados dependiendo si se desea obtener monocristales, películas delgadas, cerámicos o polvos. Aun así, para cada tipo de sistema existe una gran variedad de técnicas según las características particulares de la muestra que se esté buscando sintetizar.

En las manganitas, suelen observarse diferencias en las propiedades físicas para muestras (de una misma composición) sintetizadas por distintos métodos. Un caso emblemático que vale la pena destacar es el del $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ compuesto en el cual la presión parcial de oxígeno durante la síntesis determina fuertemente sus propiedades magnéticas. Por ejemplo una muestra de esta composición a baja temperatura pasa de ser antiferromagnética (AFM) para $2,995 \lesssim 3 \pm \delta \lesssim 3,05$ a ser ferromagnética (FM) para $3,05 \lesssim 3 \pm \delta$ [55].

No ahondaremos demasiado en los diferentes procedimientos para sintetizar este tipo de óxidos ya que no es el objetivo de esta tesis, simplemente le dedicaremos unas líneas a resaltar algunas características generales que son importantes para situarnos en el contexto general, dejando para el próximo capítulo (sección 3.1) los aspectos y detalles particulares de la síntesis de las muestras estudiadas a lo largo del trabajo.

En lo que sigue nos referiremos a algunos métodos para obtener tanto polvos como cerámicos de óxidos mixtos de manganeso. En la actualidad dos de los métodos más utilizados son el de *reacción en estado sólido* y el de *liquid mix* o polimerización de citratos. En general estos métodos se clasifican según las características del proceso a utilizar como reacciones en estado sólido o en vía húmeda.

El método de reacción en estado sólido consiste en una síntesis en la que el producto final se obtiene por difusión intergranular de los elementos en estado sólido. Los reactivos de partida son óxidos o carbonatos de los elementos deseados en cantidades estequiométricas. Estos precursores son sometidos a una molienda y a posteriores tratamientos térmicos a altas temperaturas. Para la obtención de un alto grado de pureza química, suele ser necesario realizar más de

⁶Como ya notaran Jonker y Van Santen en 1950 [42], estrictamente hablando, *manganitas* se deberían llamar solamente a los óxidos de Mn donde los iones Mn sean tetravalentes. A diferencia de esto, los óxidos donde solamente se encuentre Mn trivalente deberían ser llamados *manganatos*. De todas formas, a lo largo de este trabajo, y en general en el ámbito en que se estudia a este tipo de compuestos, se los conoce como *manganitas* sin importar el estado de oxidación de los manganos, inclusive en el caso que sean óxidos de valencia mixta.

un tratamiento con moliendas intermedias. Los productos así obtenidos son polvos con un gran tamaño de cristalita.⁷

En los métodos de síntesis en vía húmeda se parte de una solución que contenga los cationes requeridos en cantidades estequiométricas, la cual es tratada térmicamente hasta la obtención del producto final. Dichas soluciones se obtienen por disolución (generalmente en ácido nítrico) de sales u óxidos de los cationes requeridos.⁸

En el caso particular del método de *liquid mix* se agrega a la solución ácido cítrico, obteniendo un medio en el cual los cationes metálicos tienden a coordinarse con los grupos aniónicos del ácido cítrico.⁹ De esta forma se logran evitar la precipitación selectiva de las distintas componentes a medida que aumenta su concentración en la solución. Luego, con el fin de polimerizar el ácido cítrico se agrega etilenglicol, ya que el grupo ácido del ácido cítrico, reaccionará con alguno de los grupos alcohol del etilenglicol, generando cadenas ramificadas que tienen las características de un gel, y en el cual quedan atrapados los cationes al azar. El gel resultante se calienta en un horno convencional a 100°C durante 50 horas con el objetivo de que se deshidrate, obteniéndose una esponja de color marrón rojizo la cual se muele y se somete a distintos tratamientos térmicos para deshacerse de las componentes orgánicas y obtener el producto final con la cristalinidad deseada.

Una diferencia sustancial que presentan estos métodos frente a los de reacción en estado sólido, es que al ser la solución homogénea en composición es posible obtener el producto final a temperaturas menores, con lo cual se puede lograr un tamaño de grano cristalino menor.¹⁰ Esto puede ser ventajoso si se tiene en cuenta que para potenciales aplicaciones como grabación magnética o catálisis, son necesarios tamaños de grano pequeños. Hace más de diez años se ha mostrado que partículas de manganitas de $\text{La}_{0,66}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ presentan propiedades de transporte eléctrico atractivas desde el punto de vista tecnológico [17, 19, 56]. Esto motivó el estudio de este tipo de sistemas haciendo uso de las más variadas técnicas [18, 57–60].

2.2. Configuración electrónica de las manganitas

La configuración electrónica de un ion de Mn aislado termina en el nivel $3d$ con sus cinco orbitales degenerados. Si ahora, dicho ion se ubica en una estructura cristalina como la de la figura 2.1, la influencia del campo electrostático cristalino de simetría octaédrica¹¹ desdobra los niveles energéticos de los cinco orbitales en dos grupos. El de mayor energía está formado por

⁷ Algunos micrones de diámetro medio.

⁸ Se utiliza ácido nítrico, ya que la temperatura a la que se descomponen los nitratos es menor a la temperatura de los tratamientos térmicos, con lo cual este solvente no deja residuos sólidos.

⁹ En general se suele llevar la temperatura de la solución alrededor de los 100°C con el objetivo de fomentar la disolución de las sales y óxidos.

¹⁰ En estos casos se pueden obtener granos cristalinos cuyo diámetro medio sea de algunas decenas de nanómetros.

¹¹ Generado por los iones O^{2-} .

dos orbitales, conocidos como e_g ($d_{x^2-y^2}$ y $d_{3z^2-r^2}$), cuyos lóbulos apuntan hacia los oxígenos. El de menor energía está constituido por los otros tres orbitales, denominados t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} y d_{zx}), los cuales tienen sus lóbulos apuntando en la dirección intermedia de los oxígenos. Un esquema de este efecto se representa en la figura 2.2.

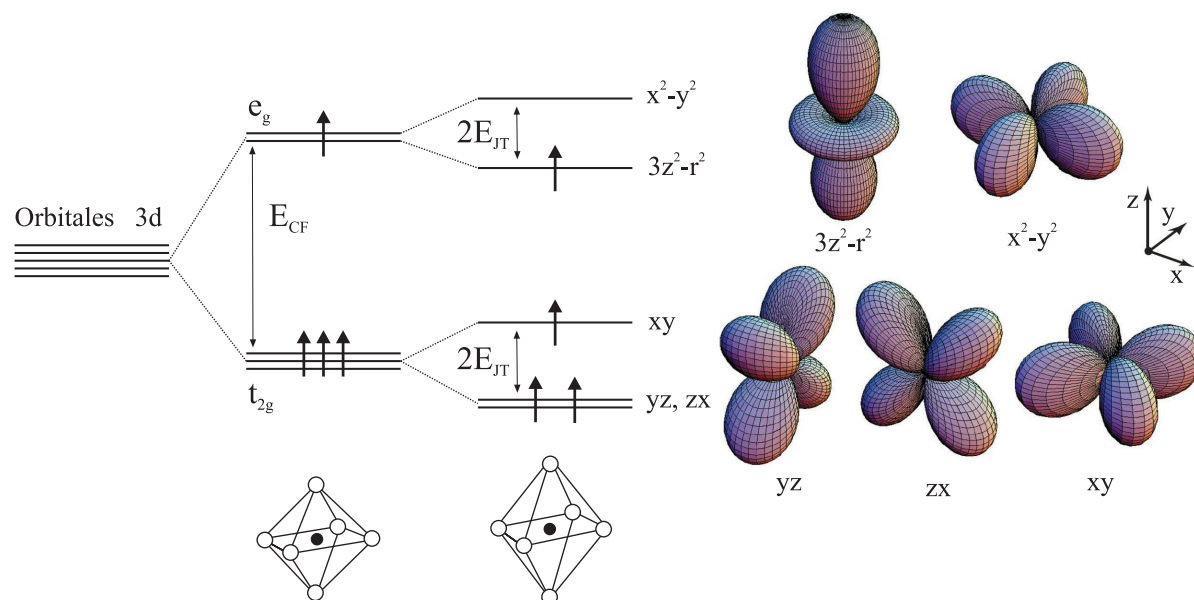


Figura 2.2: Desdoblamiento y ocupación de los 5 orbitales 3d del Mn en un campo cristalino de simetría octaédrica. La acción del campo electrostático cristalino desdobla los 5 orbitales originalmente degenerados en dos grupos t_{2g} y e_g , los cuales a su vez en el Mn^{3+} se vuelven a desdoblar por la distorsión Jahn-Teller del octaedro MnO_6 . En el contexto del modelo iónico, se obtiene a partir de mediciones espectroscópicas que el desdoblamiento debido al campo cristalino (E_{CF}) es de aproximadamente 2 eV, mientras que a la de la distorsión Jahn-Teller (E_{JT}) es de aproximadamente 0.5 eV [5].

Para los iones Mn, los espines de los electrones en estos orbitales se alinean paralelos entre sí.¹² El Mn^{3+} ($3d^4$) está en un estado de espín total $S = 2$ donde tres de sus electrones de valencia estarán en cada uno de los orbitales t_{2g} y el restante en el orbital e_g . En cambio el Mn^{4+} ($3d^3$) estará en un estado de espín total $S = \frac{3}{2}$ con cada uno de sus tres electrones de valencia en cada uno de los orbitales t_{2g} . Esto hará que los sitios donde tengamos Mn^{4+} aporten $3\mu_B$ y los que tengan Mn^{3+} aporten $4\mu_B$ a la magnetización total de saturación. Promediando el aporte de cada sitio sobre todo el compuesto, obtenemos para un dopaje de $x = 0,33$, una magnetización de saturación teórica a $T = 0$ K de $3,66 \frac{\mu_B}{\text{Mn}}$.

Los orbitales t_{2g} se solapan muy poco con los orbitales más próximos, tanto de los oxígenos, como de los átomos del sitio A, por ese motivo los tres electrones de ese orbital (que están

¹²Cumpliendo con la primera regla de Hund, ya que la barrera de energía debida al campo cristalino (E_{CF}) es menor que la constante de intercambio intra-atómica (J_H).

presentes tanto en los Mn^{3+} como en los Mn^{4+}), tienden a formar un *carozo* localizado. En cambio, los orbitales e_g se solapan considerablemente con los orbitales $2p$ del oxígeno, y forman una banda. Los electrones de esa banda, serán los electrones de conducción y mediadores de la interacción magnética.

Una distorsión del octaedro de oxígeno como la mostrada en la figura 2.2, baja la simetría de la perovskita, pero deja sin cambios a la energía promedio de los niveles t_{2g} y e_g . Una distorsión de ese tipo no afecta al Mn^{4+} ya que tiene solamente los tres niveles t_{2g} ocupados. Por consiguiente, esta deformación implicaría, a expensas de la energía elástica, un aumento en la energía total del sistema. En cambio, el Mn^{3+} puede bajar su energía en forma proporcional a la distorsión. Por este motivo, habrá una tendencia de esta clase de iones a distorsionar su entorno octaédrico para así bajar su energía [8, 10]. Esto es conocido como efecto Jahn - Teller.¹³ En el caso en que esto suceda estáticamente, se denomina efecto Jahn-Teller cooperativo. Mientras que cuando esté también de por medio la deslocalización de los portadores de carga, esta perturbación se moverá por la red cristalina, dando lugar al efecto Jahn-Teller dinámico y los denominados polarones Jahn-Teller.

2.3. Propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas

El estudio de las propiedades eléctricas y magnéticas de estos compuestos, como hemos anticipado al principio de este capítulo, data de mediados del siglo pasado cuando Jonker y van Santen realizaron los primeros estudios en manganitas policristalinas de $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_x\text{MnO}_3$ [42, 43]. Pocos años después, Volger [45] observó por primera vez una gran variación de la resistencia eléctrica con la aplicación de campo magnético en una muestra cerámica de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ a temperaturas próximas a la ambiente. Luego Wollan y Koehler [46], haciendo uso de la técnica de difracción de neutrones, realizaron una caracterización completa de la estructura cristalina y magnética de la serie $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, encontrando una gran riqueza en cuanto a la cantidad y variedad de fases magnéticas, las cuales gracias a Goodenough [47] pudieron ser comprendidas en forma acabada.

Tres resultados notables de los trabajos de Jonker y van Santen que dieron lugar a los modelos que discutiremos en las próximas secciones son los siguientes:

- Las temperaturas de transición FM (T_C) más elevadas se encuentran en el intervalo $0,2 \lesssim x \lesssim 0,4$, tanto para la familia $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, como para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, alcanzándose su máximo para $x \approx 0,33$.¹⁴

¹³Hermann Arthur Jahn y Edward Teller, demostraron la existencia de dicha distorsión en 1937.

¹⁴Esta temperatura, conocida como temperatura de Curie (T_C) debe su nombre a Pierre Curie, quien fue un físico polifacético nacido en París (Francia) el 15 de Mayo de 1859. Entre otras cosas, a lo largo de su vida, estudió las propiedades de los materiales ferromagnéticos. En 1903 recibió el premio Nobel de física por sus aportes en el campo de la radioactividad. Murió en su ciudad natal el 19 de Abril de 1906.

- En el mismo intervalo de composiciones, los valores de magnetización de saturación (M_S) extrapoladas a 0 K alcanzan los valores teóricos esperados si todos los electrones presentes en cada ion de manganeso contribuyen a la saturación.¹⁵
- El comportamiento eléctrico es tipo semiconductor para temperaturas mayores a T_C , temperatura a la cual manifestaba una anomalía. Para temperaturas menores a T_C las muestras de composición $0,2 \lesssim x \lesssim 0,4$ manifiestan una disminución de la resistividad.¹⁶

2.3.1. Interacciones de intercambio

El primer modelo teórico que explicó la correlación entre las propiedades eléctricas y magnéticas de estos materiales se debe a C. Zener [48], quien consideró dominantes las reglas de intercambio intra-atómicas de Hund¹⁷ y que los electrones no cambian su orientación de espín al pasar de un ion a otro. Esto sólo puede suceder si el acople entre los iones es ferromagnético. A diferencia de esto, cuando los espines de los átomos de Mn no son paralelos o la unión Mn – O – Mn forma un ángulo menor que 180° , el transporte electrónico se torna más difícil. Este modelo de intercambio mediado por el ion O^{2-} , se conoce actualmente como modelo de doble intercambio (DE) y fue generalizado por Anderson y Hasegawa [49] algunos años más tarde. Estos últimos, consideraron la interacción de dos iones con sus momentos magnéticos orientados en direcciones arbitrarias,¹⁸ obteniendo la siguiente expresión analítica para la integral de transferencia de DE (t_{ij}):

$$t_{ij} = t_{ij}^0 \cdot \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right), \quad (2.5)$$

donde t_{ij}^0 es la integral de transferencia usual y θ_{ij} es el ángulo entre las dos direcciones de los espines de dos Mn vecinos.

En la figura 2.3 se esquematiza el mecanismo de DE, resaltando en los cuadros b y c los dos casos extremos. En b) el acople FM de los iones Mn vecinos maximiza la integral de transferencia, mientras que en c) el acople AFM la minimiza haciéndola nula.

Podemos interpretar el DE teniendo en cuenta que el Mn^{3+} posee un electrón más que el Mn^{4+} y siguiendo el siguiente razonamiento: si se dispone dos de estos iones cuyos momentos magnéticos estén alineados paralelos, el electrón del orbital e_g que se encuentra en la unión

¹⁵En este caso, al no haber ningún tipo de contribución del momento angular orbital, el momento angular total está dado solo por los espines de los electrones.

¹⁶A pesar de que Jonker y van Santen [43] muestran sólo los resultados de la serie $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, resaltan que los resultados son similares en los casos en los que sustituyen el La con Ca o Ba en lugar de Sr.

¹⁷Las reglas de Hund son utilizadas para determinar el estado fundamental de un ion. En los casos aquí abordados, dado que la E_{CF} es menor que la J_H [61], la consideración de Zener es válida y por lo tanto, el electrón menos ligado del Mn^{+3} tiene su espín orientado paralelo al del carozo iónico.

¹⁸Dejando de lado el oxígeno y poniendo una constante de intercambio efectiva entre los iones de manganeso, donde los enlaces Mn – O – Mn no dejen de ser colineales.

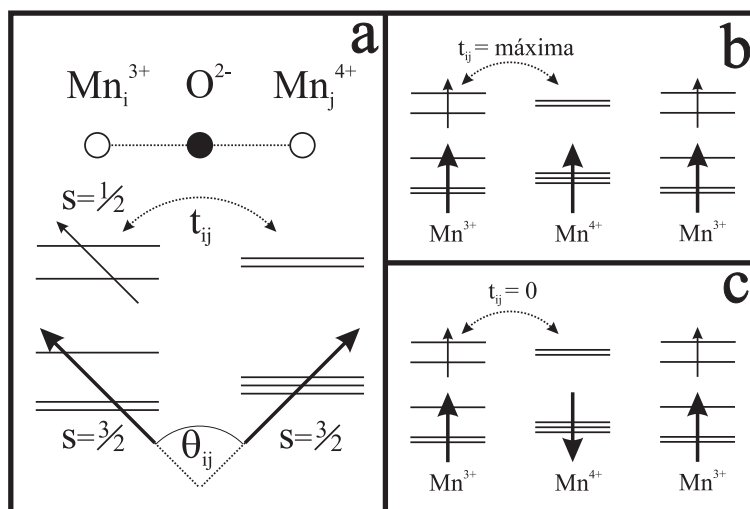


Figura 2.3: a) Esquema del mecanismo de DE. b) El acople FM de los iones Mn vecinos maximiza la constante de intercambio. c) El acople AFM de los iones Mn vecinos minimiza la constante de intercambio haciéndola nula.

$\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$, puede acoplarse tanto al carozo de un ion como al del otro, ya que la configuración indicada y la opuesta ($\text{Mn}^{4+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$) son simétricas, y por consiguiente degeneradas. Entonces no es posible identificar la valencia del Mn ya que el electrón de conducción está deslocalizado y puede dar lugar al transporte eléctrico.¹⁹

En el caso en que los átomos Mn – O – Mn no sean colineales, se debe considerar el ángulo φ que forman entre ellos. Este último entra en la integral de transferencia como un factor adicional y proporcional a $\cos^2(\varphi)$ [62].

En el mecanismo de DE se transfiere simultáneamente un electrón desde el oxígeno hacia el ion Mn de la derecha y desde el ion Mn de la izquierda hacia el oxígeno. A partir de la ecuación (2.5) interpretamos este proceso como una transferencia neta desde un ion Mn hacia el otro ion Mn. Sin embargo, no debe confundirse este mecanismo con otro diferente denominado *super-intercambio* (SE), donde también se usa al oxígeno como puente entre dos iones adyacentes. El mecanismo de SE, descrito extensamente en el libro de Goodenough [63], es también sumamente importante a la hora de estudiar estos sistemas. Aquí no vamos a discutir los detalles, pero diremos que este tipo de intercambio indirecto²⁰ es indispensable para explicar el comportamiento eléctrico y magnético de los sistemas con dopaje extremo ($x = 0$ y $x = 1$), ya que ante la ausencia de valencia mixta, el mecanismo de DE no puede estar presente.²¹ Por ejemplo, en los casos

¹⁹Hay que aclarar que la gran repulsión Coulombiana intra-sitio en la capa 3d impide la doble ocupación del nivel e_g , inhibiendo la existencia de iones Mn^{2+} [10].

²⁰El adjetivo indirecto está asociado a que este tipo de intercambio entre iones, en este caso de manganeso, está mediado por el oxígeno que se encuentra entre medio.

²¹En las referencias [10, 64] se puede observar que el hamiltoniano de DE en el caso donde no haya valencia mixta se hace idénticamente nulo.

LaMnO₃ y PrMnO₃, la fase aislante de baja temperatura está asociada a un estado AFM debida a la interacción de SE, entre los momentos vecinos de los iones Mn³⁺ – O – Mn³⁺ ²² y lo mismo ocurre entre los momentos de los iones Mn⁴⁺ – O – Mn⁴⁺ en el CaMnO₃. Por otro lado, en los compuestos donde haya valencia mixta, y los enlaces sean del tipo Mn³⁺ – O – Mn⁴⁺, el estado fundamental será el resultante de la competencia entre el SE que tiende a establecer el estado AFM y el DE que tiende a establecer el ferromagnético metálico (FMM). En particular, en este tipo de casos los factores estructurales juegan un rol fundamental en la estabilización del estado fundamental.

Esta interacción entre distintos factores tanto magnéticos como eléctricos y estructurales dan lugar, como veremos en la sección 2.3.3 a complejos diagramas de fases donde la riqueza en cuanto a la variedad de características y propiedades físicas es muy grande.

2.3.2. Magnetorresistencia

En general la magnetorresistencia (MR) está asociada a la capacidad de un sistema de cambiar su resistencia eléctrica cuando se le aplica un campo magnético. Una forma de cuantificar esta variación es utilizando la expresión definida en la ecuación (2.6),

$$MR = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)}, \quad (2.6)$$

donde $R(H)$ y $R(0)$ son los valores de la resistencia con y sin campo magnético aplicado.

Esta variación en los valores de la resistencia eléctrica de un sistema puede estar asociada a distintos fenómenos físicos. Sin detenernos en detalles, excepto para nuestro caso, podemos citar distintos tipos de MR. La magnetorresistencia ordinaria (OMR) que se observa en los metales es positiva y típicamente inferior al 1 %. La magnetorresistencia anisotrópica (AMR) está presente sólo en ferromagnetos, se observa al cambiar la dirección del campo magnético con respecto a la corriente y puede llegar hasta un 20 %. ²³ La magnetorresistencia gigante (GMR) [66] se manifiesta en sistemas de multicapas metálicas FM separadas por capas metálicas no FM; puede llegar hasta un 200 % a baja temperatura y presentar valores considerables a temperatura ambiente. La magnetorresistencia túnel (TMR) se observa en sistemas de multicapas metálicas FM separadas por capas aislantes muy delgadas y suele ser superior en magnitud a la GMR. Finalmente, la CMR se observa principalmente en las manganitas y se debe a la alta correlación que existe entre las propiedades eléctricas y magnéticas de estos sistemas. En estos materiales, el espín del electrón involucrado en el transporte eléctrico mantiene su orientación al pasar de un átomo de manganeso al otro. Esto explica la gran disminución de la resistencia eléctrica frente

²²En general, puede darse que el acople entre los momentos localizados de dos iones Mn³⁺ sea tanto AFM como FM dependiendo del orden orbital subyacente, sin embargo globalmente el estado magnético es AFM.

²³Tanto la OMR como la AMR fueron observadas por primera vez por William Thomson (comunmente conocido como Lord Kelvin) en 1856 [65].

a la aplicación de campo magnético, tal cual lo había observado Volger en los años 50. Debido a que en todos los casos, disminuye la resistencia con la aplicación de campo magnético, según la ecuación (2.6) los valores de MR son negativos en este caso. El nombre CMR, con el que fue bautizado recién en los 90 no solo diferencia este fenómeno del de la GMR, sino que también enfatiza la gran variación de la resistencia eléctrica con el campo magnético.

En la figura 2.4 se muestran los resultados de magnetización, resistividad y MR obtenidos por Schiffer y colaboradores en muestras de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ con $x = 0,25$ [67].

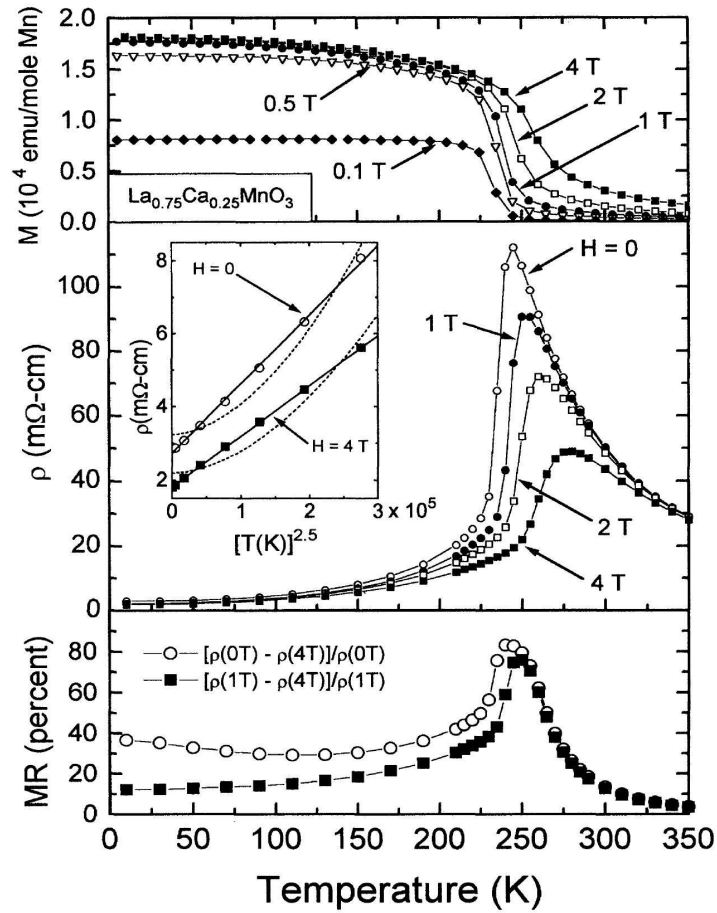


Figura 2.4: Magnetización, resistividad y magnetorresistencia para una muestra cerámica de $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ con distintos campos magnéticos aplicados [67]. Los valores aquí reportados de MR corresponden al modulo de esta magnitud.

Aquí se pueden ver que cuando se alcanza la T_C , en forma simultánea se produce en la resistividad una transición metal-aislante. Asimismo, se puede observar a temperaturas próximas a la T_C un pico en la MR, lo cual se debe a que los efectos del campo magnético son muy importantes en este rango de temperaturas en el cual las fluctuaciones térmicas se hacen comparables a las energías de intercambio FM.

2.3.3. Diagramas de fases

En las manganitas, las características estructurales, eléctricas y magnéticas, todas ellas correlacionadas a través de las distintas interacciones presentes, dan lugar a una gran variedad de estados. La forma de visualizar toda esta información junta es a través de diagramas de fases, sin embargo, antes de discutir los casos pertinentes debemos hacer algunos comentarios generales.

Desde el punto de vista químico, las manganitas de valencia mixta son compuestos desordenados, donde los cationes Mn^{3+} y Mn^{4+} están distribuidos al azar en la red. A pesar de ello, para ciertas y determinadas condiciones de temperatura, dopaje, etc., estos cationes se ordenan en forma coherente a lo largo de grandes distancias. Este estado, en el cual la red cristalina posee la carga ordenada es conocido como orden de carga (CO). Hay que aclarar, para no dar lugar a la confusión, que este orden de la carga no implica orden iónico en el sitio A de la perovskita, el cual sigue siendo aleatorio, ya que como dijimos anteriormente, las manganitas de valencia mixta son una solución sólida de los compuestos con dopaje extremo [11, 61].²⁴

En las manganitas el estado CO es un ingrediente muy interesante, ya que a diferencia del FM que está asociado al carácter metálico, el CO está asociado a un comportamiento aislante. Esta situación en la cual la carga se encuentra ordenada, puede estar asociada a un estado paramagnético (PM) o a uno AFM. En general, cuando se combina con este último, se establece adicionalmente un determinado orden orbital (OO) fomentado por el efecto Jahn-Teller cooperativo. El estado CO es inestable frente a la aplicación de campo magnético, lo cual no es sorprendente, ya que al favorecer el alineamiento de los momentos magnéticos, estamos aumentando la movilidad de los portadores de carga. Cuando la energía cinética que los portadores de carga ganan supera la repulsión coulombiana, el orden de carga se desvanece.

A partir de lo expuesto hasta ahora, una de las variables más importantes a la hora de modificar las propiedades de las manganitas es la cantidad relativa de $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$, es decir el nivel de dopaje x . A modo de ejemplo, mostraremos los diagramas de fases de las familias cuyos compuestos están relacionados con los materiales estudiados en esta tesis doctoral.

En la figura 2.5 se muestra el diagrama de fases magnéticas de la familia $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ en función del contenido de Ca, o lo que es lo mismo, el contenido de Mn^{4+} [9].²⁵

A temperatura ambiente toda la serie es paramagnética y aislante (PMI), a medida que se disminuye la temperatura, el estado al que tienda el sistema dependerá del dopaje. Para $x \lesssim 0,08$, al enfriar el compuesto se establece el orden antiferromagnético (AFM). Para $0,08 \lesssim x \lesssim 0,17$, se pasa del estado Paramagnético aislante (PMI) al ferromagnético aislante (FMI), y a temperaturas menores se ordena la carga. Al seguir agregando Ca, lo cual es análogo a estar dopando con huecos, se ve favorecido el DE y el compuesto pasa de ser aislante a baja temperatura a ser

²⁴Existen sistemas químicamente ordenados donde además se puede desarrollar el CO, pero este último no es consecuencia necesaria del primero, además no entraremos en este terreno a lo largo de esta tesis.

²⁵Dado que el radio iónico del Ca^{2+} es diferente al del La^{3+} , al variar el contenido de Ca, en este caso, no sólo se está dopando con huecos, sino que por mínimo que sea también se está afectando a los parámetros estructurales.

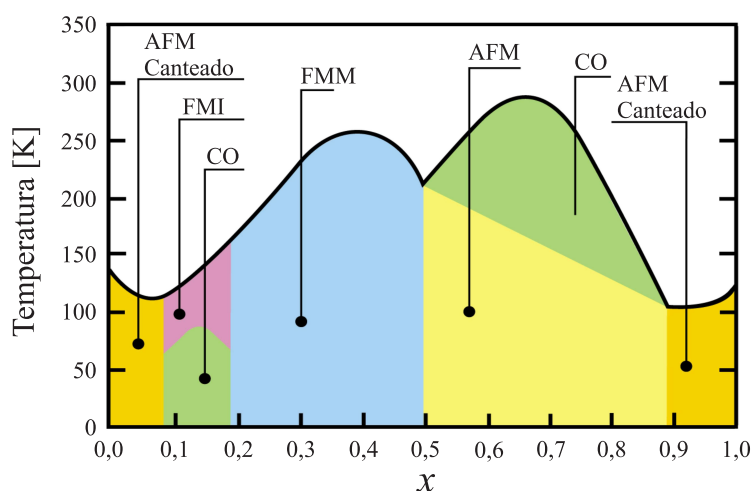


Figura 2.5: Diagrama de fases magnéticas obtenido a partir del estudio de muestras policristalinas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Se muestran las distintas fases que aparecen al reemplazar La por Ca. A temperatura ambiente, para todos los valores de x , el compuesto es paramagnético y aislante (PMI). Los estados magnéticos de baja temperatura están asociados a las siguientes siglas: Antiferromagnético (AFM), Ferromagnético aislante (FMI), Orden de carga (CO) y Ferromagnético metálico (FMM). Este diagrama de fases ha sido adaptado de la referencia [9].

metálico. Entre $0,17 \lesssim x \lesssim 0,5$ se pasa de la fase PMI a alta temperatura a una ferromagnética metálica (FMM) para $T < T_C$. Si seguimos aumentando el contenido de Mn^{4+} , en la región $0,5 \lesssim x \lesssim 0,875$ se pasa de un estado PMI a temperatura ambiente a uno CO, y a temperaturas aun menores, se estabiliza una fase AFM. Finalmente en la región restante del diagrama de fases $0,875 \lesssim x$ el estado de baja temperatura es similar al que se tiene en el extremo opuesto, donde el contenido de Mn^{4+} es muy bajo. Un comentario realizado por los autores es que los estados indicados como FMI y AFM canteado, pueden ser inhomogéneos espacialmente hablando y en realidad tratarse de un estado FM con regiones AFM.

A continuación, en la figura 2.6 se muestra el diagrama de fases magnéticas en función del contenido de Mn^{4+} de dos familias muy estudiadas que también se relacionan con esta tesis doctoral, ellas son $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [68] y $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [69].²⁶ Aquí se puede ver que el diagrama de fases del $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ es visiblemente más complejo que el de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, lo cual entre otras cosas se debe a la presencia de la fase CO.

Al prestarle atención al panel izquierdo de la figura 2.6, podemos observar que en la región

²⁶En estos casos también es válida la aclaración de que debido a que los radios iónicos de los iones que ocupan el sitio A de la estructura perovskita son diferentes, al variar el contenido de Mn^{4+} , no sólo se está dopando con huecos, sino que también se está afectando a los parámetros estructurales.

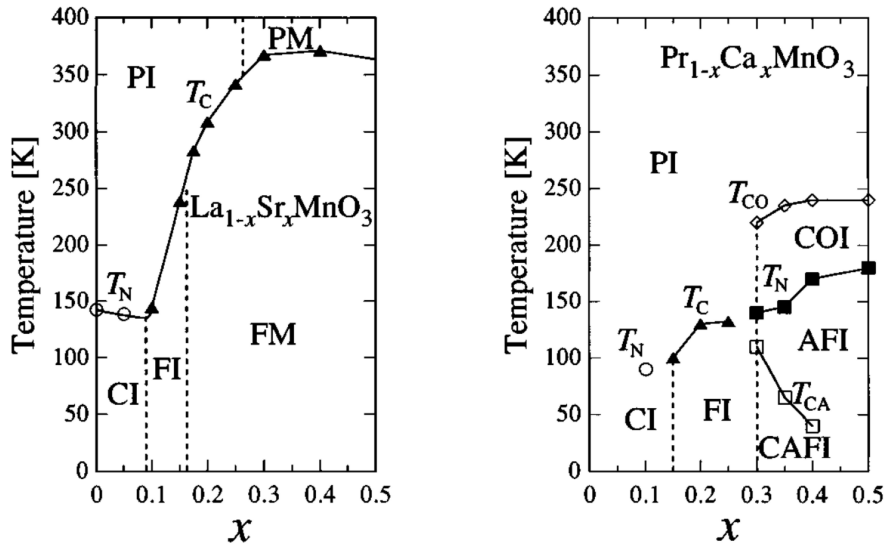


Figura 2.6: Diagrama de fases magnéticas derivado del estudio de muestras policristalinas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (izquierda) y $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (derecha). Las distintas fases que aparecen corresponden a las siguientes siglas: paramagnético y aislante (PI), paramagnético y metálico (PM), canteado y aislante (CI), ferromagnético y aislante (FI), ferromagnético y metálico (FM), orden de carga aislante (COI), anti-ferromagnético y aislante (AFI), antiferromagnético canteado y aislante (CAFI). Estos diagramas de fases han sido adaptados de la referencia [69].

$x \lesssim 0,5$ el diagrama de fases la familia $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ es muy parecido al del $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ de la figura 2.5. En particular, se puede ver que para $0,17 \lesssim x$ el compuesto estabiliza la fase FMM para temperaturas menores a la T_C . Se podría decir que las dos diferencias más importantes son, refiriéndonos al $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, la ausencia total del CO, y el hecho de que la fase paramagnética de alta temperatura sea metálica para $0,25 \lesssim x$.

No ocurre lo mismo para el $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, donde la aparición del orden de carga seguido de una transición AFM complica la situación para $0,3 \lesssim x$, por otra parte, para $0,2 \lesssim x \lesssim 0,3$ en la región donde surge el FM, el transporte eléctrico sigue siendo tipo semiconductor aún a temperaturas inferiores a la T_C .

Hasta ahora, el parámetro de control en los diagramas de fases mostrados corresponde a la cantidad de huecos con los que se esté dopando, sin embargo esta no es la única forma de alterar las propiedades de las manganitas, otro ejemplo clásico es el de cambiar parámetros estructurales como el $\langle r_A \rangle$, dejando la relación $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ constante. En este caso, dado que el $\langle r_A \rangle$ está relacionado directamente con la distorsión de la estructura cristalina, al variarlo se altera el resto de las propiedades del sistema.

En la figura 2.7 podemos observar el diagrama de fases obtenidos por el grupo de Tokura [70] para manganitas de valencia intermedia ($x = \frac{1}{2}$) en función del Factor de tolerancia (t). Las temperaturas de las transiciones fueron obtenidas de mediciones de resistividad, por ese motivo

no se hace alusión al carácter antiferromagnético de las muestras, sino que simplemente se pone en forma más general orden de carga aislante. El área sombreada muestra la zona de histéresis térmica. Los símbolos claros representan mediciones disminuyendo la temperatura, mientras que los símbolos negros representan mediciones aumentando la temperatura.

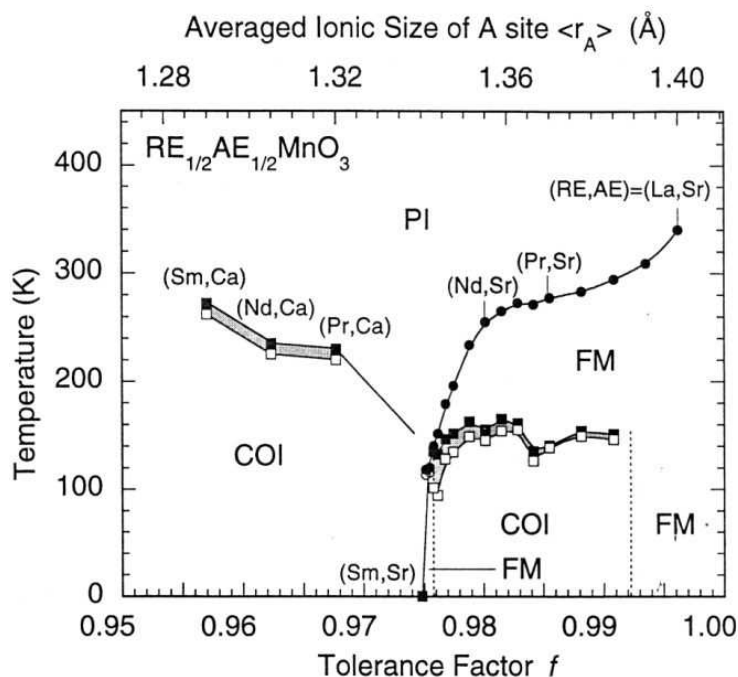


Figura 2.7: Diagrama de fases de distintas manganitas con nivel de dopaje fijo $x = 1/2$ en función del factor de tolerancia publicado por el grupo de Tokura [70]. En este caso en particular, para no modificar el gráfico original, se aclara que las siglas utilizadas hacen alusión a las siguientes características: paramagnético aislante (PI), orden de carga aislante (COI), ferromagnético metálico (FM).

Estos resultados muestran que para valores de $\langle r_A \rangle$ grandes, cuando $t \approx 1$, domina el comportamiento de tipo ferromagnético metálico, mientras que para valores más pequeños, el antiferromagnetismo empieza a ser más estable a bajas temperaturas. Además, el sistema baja su energía de configuración al establecer el estado CO conformándose así un estado antiferromagnético con orden de carga (AFMCO). Si el valor de $\langle r_A \rangle$ disminuye aún más, para $t < 0,975$, el efecto Jahn - Teller domina y CO puede encontrarse a temperaturas aún más altas que el AFM.

2.3.4. Separación de fases

Hasta aquí, discutimos brevemente algunos de los ingredientes más notables que intervienen en la física de este tipo de óxidos de Mn. Pudimos ver que la gran cantidad de factores que entran en juego para determinar el estado fundamental de cada sistema particular, da lugar a diagramas

de fases altamente no triviales. Sin embargo falta agregar un ingrediente, el cual aunque estaba presente en algunos de los diagramas de fases descritos en la sección 2.3.3, hemos omitido en favor de la claridad de exposición. Nos estamos refiriendo al fenómeno actualmente conocido como separación de fases (PS), el cual consiste en la coexistencia de distintas fases electrónicas, magnéticas y estructurales [10].

Esta coexistencia de fases, intrínseca a determinados sistemas, fue visualizada por primera vez por Uehara y colaboradores haciendo uso de la técnica de microscopía electrónica de transmisión Microscopía electrónica de transmisión (TEM) [14], sin embargo con anterioridad había distintas evidencias experimentales y predicciones teóricas como se puede ver en el trabajo que publicaran A. Moreo y colaboradores a principios de 1999 [71].

Ya desde hace aproximadamente diez años, gran parte de la comunidad científica dedicada al estudio de las manganitas, utiliza su tiempo y esfuerzo para comprender la naturaleza del estado de PS, la dinámica de las fases que coexisten y sobre todo lo referente al rol que juega en la magnitud de la CMR. Se ha observado que el intervalo de temperaturas en el que se manifiesta este fenómeno depende de cada sistema y puede llegar a ser de cientos de K. Actualmente existen evidencias, en diversos sistemas y haciendo uso de más de una decena de técnicas diferentes, que no dejan lugar a duda sobre la coexistencia de estados tan diferente desde el punto de vista de sus propiedades y tan similares desde el punto de vista energético [7].

Un caso, ampliamente estudiado en este contexto es el del $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [9, 72, 73]. En la figura 2.5 $x = 0.5$ representa la frontera (a bajas temperaturas) entre dos estados claramente diferentes desde el punto de vista de sus propiedades eléctricas y magnéticas, nos referimos al FMM y al AFMCO. Es más, en términos del DE, según lo visto en la sección 2.3.1, hasta se podría decir que son opuestos. En esta región del diagrama de fases, la competencia entre las distintas interacciones (energéticamente muy próximas) marca la tendencia hacia un estado intrínsecamente inhomogéneo. Podríamos seguir hablando de este sistema, ya que es mucha la información que hay al respecto, sin embargo es mejor cambiar a otro sistema también emblemático en el estudio de la PS y más afín con las muestras estudiadas a lo largo de esta tesis. Este es el caso de la familia $\text{La}_{\frac{5}{8}-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{\frac{3}{8}}\text{MnO}_3$ [14].

Observando los diagramas de fases de la serie $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ y $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ de las figuras 2.5 y 2.6 respectivamente, podemos apreciar que al haber sustituido el ion La por Pr los cambios son muy importantes, y sólo son producidos por la diferencia en $\langle r_A \rangle$, ya que ambos participan con el mismo estado de oxidación.

Es así como por ejemplo cuando $x = \frac{3}{8}$ a baja temperatura el $\text{La}_{\frac{5}{8}}\text{Ca}_{\frac{3}{8}}\text{MnO}_3$ es FMM con la mayor T_C de toda la serie, mientras que $\text{Pr}_{\frac{5}{8}}\text{Ca}_{\frac{3}{8}}\text{MnO}_3$ es CO y AFM. Estas diferencias llevaron a Uehara y colaboradores a sintetizar la serie $\text{La}_{\frac{5}{8}-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{\frac{3}{8}}\text{MnO}_3$ para estudiar la competencia entre ambos tipos de estados, ya que se tendrá un estado FMM cuando $y = 0$ y otro CO y AFM para $y = \frac{5}{8}$, dependiendo solamente de los efectos del $\langle r_A \rangle$ lo que suceda con valores de y intermedios.

Realizando mediciones de magnetización, resistividad y TEM en esta familia de muestras, Uehara y colaboradores pudieron observar que en regiones de sustitución intermedia se desarro-

llaba el fenómeno de PS. En la figura 2.8 se muestran el diagrama de fases de la referencia [14] y una serie de micrografías de campo oscuro obtenidas a partir de una reflexión producida por la superestructura asociada al CO, a partir de lo cual, el contraste está asociado a que en ciertas regiones (oscuras en la imagen) la carga se encuentra desordenada (lo cual corresponde a un estado FMM) mientras que en otras (claras en la imagen) hay orden de carga.

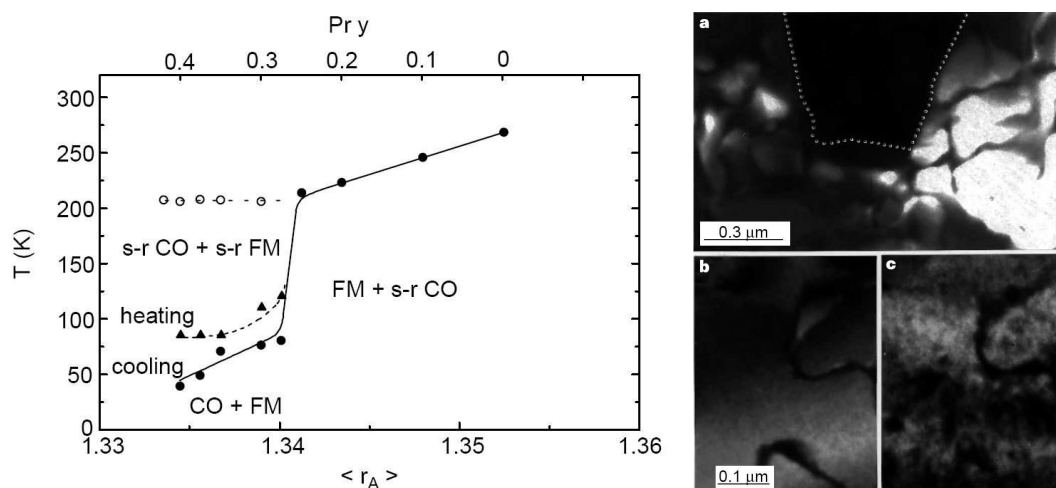


Figura 2.8: Izquierda: Diagrama de fases magnéticas de la serie $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ en función de la concentración de Pr y $\langle r_A \rangle$. T_C y T_{CO} se indican con círculos (o triángulos) llenos o vacíos respectivamente. Se simbolizan las distintas fases magnéticas con la notación usual. s-r hace alusión a interacciones de corto alcance. Derecha: Micrografías de campo oscuro donde se puede apreciar la PS. En a) la imagen corresponde a la muestra con $y = 0,375$ a $T = 20$ K y la zona marcada con una línea punteada corresponde a una región FMM, mientras que las zonas claras corresponden a regiones CO. En b) y c) se muestra la misma zona de la muestra con $y = 0,4$ a $T = 17$ K y 120 K respectivamente.

Otra evidencia de la PS en estos sistemas es, según discuten los autores, la conducción eléctrica a través de caminos FMM percolativos, ya que observan a bajas temperaturas que para distintas concentraciones (en la zona de PS) el comportamiento es tipo metálico pero con valores absolutos de resistividad algunos órdenes de magnitud mayores a los de un metal homogéneo. Esta imagen es posteriormente avalada con distintas evidencias experimentales y modelos teóricos [10, 13, 74–77].

*La verdad que anuncias no tiene ni pasado ni futuro.
Es y con eso basta.*

Richard Bach, 1936 - ? d. C.

3

Modelos teóricos y técnicas experimentales

Con el objetivo de comprender algo más sobre la física presente en estos compuestos en la escala nanoscópica, y cuales son las relaciones existentes entre la estructura, las características morfológicas y las magnéticas, se realizaron distintos estudios. En primera instancia se sintetizó y estudió exhaustivamente una gran variedad de muestras de distinto tipo. La estructura cristalina de los compuestos se caracterizó a través de difracción de rayos X, su morfología con microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM), las propiedades magnéticas se analizaron utilizando distintas técnicas de magnetización DC y resonancia ferromagnética (FMR) y se realizó una caracterización eléctrica preliminar de un único elemento valiéndonos de la técnica de litografía electrónica para la realización de los contactos eléctricos.

En función de lo expresado en el párrafo anterior, el objetivo de este capítulo es el de brindar los conceptos necesarios en los que se basan nuestros análisis y que llevaron a los resultados alcanzados en este trabajo. Por este motivo, las distintas secciones de este capítulo están destinadas a describir los detalles de las técnicas experimentales y los modelos teóricos involucrados en este estudio.

3.1. La síntesis de las nanoestructuras estudiadas

El presente trabajo de tesis está centrado en el estudio de propiedades magnéticas y eléctricas de nanotubos (nT) de manganitas. Sin embargo, nos parece relevante dejar sentados los conceptos básicos de la síntesis química, ya que serán necesarios para el análisis morfológico que haremos en la sección 4.2 y 5.2.

La síntesis de la mayoría de las muestras estudiadas a lo largo de este trabajo, fueron realizadas por nuestros colaboradores del Centro Atómico Constituyentes (CAC). La descripción exhaustiva y detallada de los pormenores de la síntesis se puede consultar en la tesis doctoral de A. G. Leyva [78], dedicada fundamentalmente a los aspectos químicos de estos sistemas.

En este último tiempo, una gran variedad de estructuras de óxidos han sido obtenidas siguiendo diferentes métodos. Podemos citar entre las más notables, distintos tipos de micro y nano tubos de óxidos de vanadio [26–30], niquelato de lantano [31], óxido de titanio [33], óxido de silicio [79] y óxidos mixtos ferroeléctricos [80–82].

Por otro lado, las manganitas son de gran interés entre otras cosas por lograrse con ellas soluciones sólidas de valencia mixta.[4, 5] En esta línea, se ha reportado recientemente la fabricación de nanohilos de $\text{La}_{0.66}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ utilizando moldes de alúmina anodizada [34, 83] y de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ en condiciones hidrotérmicas [84].

Existen distintos métodos de síntesis para obtener manganitas. Según comentamos en la sección 2.1, la forma más general de clasificación los separa en reacciones *en estado sólido* por un lado y *en vía húmeda* por otro. En este caso en particular, el método que se utilizó para sintetizar las nanoestructuras es un método novedoso que tiene ingredientes de otros métodos de uso estándar. Por eso, describiremos brevemente los protocolos que siguen los métodos comunes y luego qué características de cada uno de ellos dieron lugar al método de síntesis utilizado.

Los métodos en vía húmeda parten de soluciones que contienen en cantidades estequiométricas los cationes necesarios. Estos últimos suelen formar parte de sales, las cuales son disueltas en ácido nítrico. Con posterioridad, durante los tratamientos térmicos, el ácido nítrico se libera como NO_2 gaseoso sin dejar residuos sólidos. En el método *liquid mix* se agrega ácido cítrico a la solución con el objetivo de aumentar la concentración, sin que se produzca la precipitación de ninguno de sus componentes. Así mismo, se agrega etilenglicol con el objetivo de polimerizar el ácido cítrico. Una vez que estas etapas son llevadas a cabo, se somete la solución polimerizada a un proceso de evaporación en una platina caliente, para luego secarla en una mufla a 100°C y finalmente molerla y someterla a distintos tratamientos térmicos para obtener el producto final sin ningún tipo de residuo. Una ventaja notable de este tipo de métodos frente a los de estado sólido, es que al partir de una solución de composición homogénea,¹ es posible obtener los óxidos a temperaturas menores. Debido a esto, los materiales obtenidos por este método tienen generalmente menor tamaño de grano cristalino.

¹Es sumamente importante para que esto sea cierto, que antes de polimerizar la solución, no se segreguen productos intermedios.

Una variante al método descrito en el párrafo anterior implica el uso de radiación de microondas como fuente de energía para producir el aumento de temperatura.² Una ventaja de esto es que al estar la energía de la microonda altamente localizada en la solución, se dan altas velocidades de reacción.

El método con el que se realizaron las muestras estudiadas en este trabajo combina el método *liquid mix* con el uso de moldes plásticos porosos, radiación de microondas y uso de hornos convencionales. Se comienza haciendo una solución de nitratos que contengan los cationes necesarios en relación estequiométrica con la perovskita deseada, las cuales en nuestro caso serán principalmente $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,66}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0,325}\text{Pr}_{0,300}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$. Luego, sin polimerizar, se introduce la solución en los poros de la membrana y se la somete a un tratamiento con microondas en un horno comercial, donde transcurre el proceso de deshidratación hasta que los nitratos se precipitan sobre las paredes interiores de los poros. Finalmente, mediante un tratamiento térmico a 800 °C durante 10 minutos en un horno convencional (de convección) terminan de difundir los cationes, obteniéndose la estructura característica de estas manganitas. En este último proceso se logra también eliminar el molde de policarbonato.

Inicialmente los moldes plásticos usados fueron membranas de policarbonato porosas obtenidas por irradiación con iones pesados en el acelerador TANDAR del CAC. Esto hacía que el proceso fuera costoso y demandara un tiempo considerable, por lo tanto se decidió usar membranas filtrantes comerciales Isopore® (de la marca Millipore®) también de policarbonato.³ Estas membranas se pueden conseguir con poros de diferentes diámetros, lo cual nos da la posibilidad de incorporar como variable del proceso de síntesis, el tamaño final de la nanoestructura a sintetizar. En nuestro caso, los diámetros nominales de los poros de las membranas fueron 50, 100, 200, 600 y 1000 nm.

Otra variable del proceso de síntesis que exploramos, a través de dos variantes levemente diferentes, fue el método de llenado de los poros. Uno de ellos, el que denominamos *método de llenado por capilaridad* (LI-C) se llevó a cabo sumergiendo la membrana en la solución y dejándola cierto tiempo para que el material ingrese a los poros. El otro método, al que denominamos *método de llenado asistido* (LI-A) se realiza usando las membranas como filtros de un sistema de filtración asistido por una jeringa. Una ventaja de este último es que asegura el llenado total del poro, mientras que usando el método LI-C, el volumen ocupado por la solución depende entre otras cosas del diámetro del poro y la viscosidad de la solución.

El sistema de filtración consiste en un portafiltro desarmable, donde se coloca la membrana porosa de policarbonato,⁴ adosado a una jeringa. Esta última se llena previamente con la solución

²El mecanismo de calentamiento por microondas está asociado a la transformación de la energía electromagnética de la onda en energía cinética de las moléculas de la solución.

³A pesar de haberse obtenido membranas por irradiación en el acelerador TANDAR, las muestras estudiadas a lo largo de esta tesis doctoral fueron sintetizadas en membranas comerciales.

⁴La membrana es presionada por unos *o-rings*, que posee el portafiltro, con el objetivo de que no se mueva durante el proceso.

y luego, presionando el émbolo de la jeringa se llenan los poros de la membrana.⁵

Es fundamental realizar el primer tratamiento térmico con radiación de microondas, ya que al ser el molde de policarbonato *transparente* a estas, se logra focalizar la energía solamente en la solución. Gracias a esto, durante esta primera etapa, se evaporan los solventes de la solución sin que se destruya el molde, logrando al finalizar esta, una mezcla de óxidos dobles en el interior de los poros del molde [36]. Es durante este proceso que los precursores, al quedar atrapados en el interior de los poros, consolidan la morfología de las nanoestructuras.

Por otro lado, el tratamiento térmico posterior en el horno convencional es también imprescindible, ya que la difusión de los distintos cationes de los óxidos precursores son los que darán lugar al compuesto deseado. Se ha mostrado que no es posible, en el caso de las nanoestructuras, obtener la perovskita deseada solamente haciendo tratamientos con microondas [36]. Sin embargo, no sólo se alcanza la estructura deseada dentro del horno convencional, sino que también se consigue eliminar fácilmente el policarbonato al ser calcinado.

De esta forma se llega al producto final, cuya apariencia se asemeja al de una delgada lámina de ceniza, y no es otra cosa que un conglomerado de nTs o nanohilos (nHs) ordenados tal cual los poros de la membrana de policarbonato.

3.2. Caracterización morfológica y estructural

En primera instancia, luego de ser sintetizadas, las muestras fueron caracterizadas usando la técnica de Difracción de rayos X (DRX) para verificar que la fase sintetizada fuera la deseada. En todos los casos, la caracterización a través de DRX mediante *barridos* $\theta - 2\theta$ fue llevada a cabo por la Dra. A. G. Leyva en el CAC.

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz monoenergético de rayos X sobre los átomos de una red cristalina. Debido a esto, se origina una serie de haces difractados, cuyas intensidades y posiciones dependen de la estructura cristalina de la red atómica en cuestión [85, 86]. Un modelo que explica este fenómeno satisfactoriamente, se debe a W. H y W. L. Bragg⁶, en el cual la radiación incidente se refleja en los sucesivos planos (hkl)⁷ de la red cristalina y de esta manera se explica la ubicación de los máximos en la intensidad difractada.⁸ En la figura 3.1 se esquematiza este proceso. Las posiciones atómicas se simbolizan por círculos negros y los parámetros relevantes son la longitud de onda del haz incidente (λ) y el ángulo (θ) formado entre la dirección de incidencia y la superficie de los planos (hkl).

⁵En este proceso no hay que vaciar por completo la jeringa para evitar el ingreso de aire a los poros.

⁶Sir William Henry Bragg (02/07/1862, 10/03/1942) físico y químico inglés y su hijo Sir William Lawrence Bragg (31/03/1890, 01/07/1971) físico, nacido en Australia, recibieron el premio Nobel en física de 1915 por sus aportes en el análisis de la estructura cristalina de los sólidos usando rayos X.

⁷hkl son los denominados índices de Miller de los planos cristalinos [85, 86].

⁸Existe otra formulación totalmente equivalente debida a von Laue, la cual no discutiremos aquí pero se puede encontrar, entre otros, en la mayoría de los libros de introducción a la física del estado sólido [85, 86].

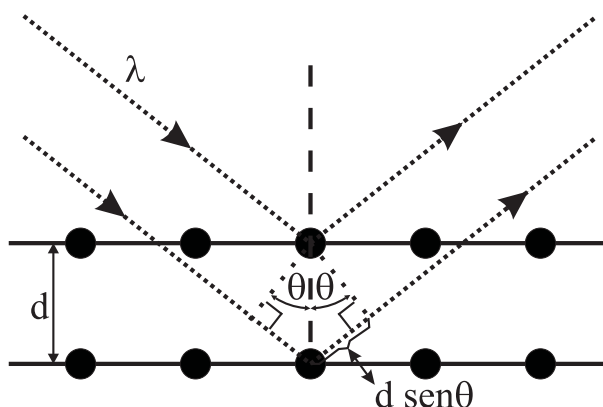


Figura 3.1: Esquema de una reflexión de Bragg para una familia particular de planos separados una distancia d . La diferencia de camino óptico entre los haces reflejados en planos contiguos es $2d \sin \theta$.

Según la formulación de Bragg, la condición para que existan los máximos de difracción implica que se cumpla lo siguiente:

1. Los rayos X se *reflejarán* especularmente en todos los planos atómicos, lo cual implica que el ángulo de incidencia sea el mismo que el de reflexión.
2. Los rayos X *reflejados* en los sucesivos planos cristalinos deberán interferir constructivamente, lo cual sucede si la diferencia de caminos ópticos es igual a un número entero de veces λ .

Volviendo a la figura 3.1 podemos ver que al satisfacerse las condiciones anteriores se cumplirá la siguiente igualdad:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta, \quad (3.1)$$

donde n es un número entero y se lo conoce como el *orden de la reflexión*. Esta ecuación es actualmente conocida como condición de Bragg.

Si en lugar de hacer incidir el haz sobre una muestra monocristalina, como en el ejemplo descrito, se incide sobre una muestra policristalina,⁹ se sigue cumpliendo (3.1). Esto se debe a que al realizar un cambio continuo en la dirección de incidencia, algún conjunto de cristales verificará la condición de Bragg, produciendo interferencia constructiva y contribuyendo de esta forma al máximo de difracción de la familia (hkl). En este caso no ahondaremos en detalles experimentales o del análisis de datos, ya que no es el objetivo de este trabajo, sin embargo no se puede dejar de resaltar que las posiciones de los picos están determinadas por la simetría y las

⁹Los materiales policristalinos están compuestos por pequeños monocristales orientados al azar, llamados habitualmente granos cristalinos o simplemente *cristalitos*. El tamaño promedio de cristalito depende fuertemente del proceso de síntesis de la muestra, pero suele estar entre las centésimas y las decenas de micrones.

dimensiones de la celda,¹⁰ que el ancho depende de la muestra como del instrumental y que la intensidad está determinada tanto por el arreglo de átomos dentro de la celda como así también por factores instrumentales. Con lo cual, haciendo uso de esta técnica, podemos obtener toda la información estructural de la celda cristalina a partir de las posiciones y forma de los picos de los difractogramas.

La caracterización morfológica de las muestras estudiadas se centró en las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM). El objetivo de este estudio se enfocó en correlacionar las características microestructurales con las propiedades magnéticas de los sistemas estudiados. Con esto en mente, describiremos las características sobresalientes de las técnicas de microscopía abordadas.

El TEM es una de las herramientas más poderosas en la caracterización de sistemas donde alguna o todas sus dimensiones sean de escala nanométrica.

Este tipo de microscopios se vale de un haz de electrones acelerados por una diferencia de potencial alta (en nuestro caso es de 200 kV), que al atravesar la muestra adquiere información estructural de la misma. Esto, sumado a un conjunto de lentes magnéticas que conforman adecuadamente el haz a lo largo de la columna, nos permite obtener imágenes y patrones de difracción de la muestra.

En general, la imagen estará asociada a la intensidad del haz de electrones transmitidos a través de la muestra.¹¹ Esta imagen se puede formar sobre una pantalla fluorescente de ZnS, sobre una película fotográfica o sobre una cámara CCD¹², según las facilidades de las que disponga el TEM.

El contraste electrónico está asociado a los mecanismos de interacción de los electrones con el material de la muestra. Existen distintos mecanismos, pero en nuestro caso, el dominante será el de difracción, ya que la muestra posee estructura cristalina [87].¹³

El hecho de que los electrones que forman la imagen sean los transmitidos, implica que el espesor de la muestra debe ser tal que permita que los electrones la atraviesen, caso contrario no tendremos ningún tipo de información.

En este tipo de microscopios existen dos modos de operación en esencia diferentes, conocidos como *modo difracción* y *modo imagen*. Para poder mostrar la diferencia es necesario primero presentar el esquema de la columna de un TEM en la figura 3.2, donde se destacan las partes constitutivas fundamentales del microscopio electrónico.

¹⁰Las posiciones también dependen de la longitud de onda del haz incidente. En los casos aquí discutidos siempre se trabajó con los valores de la radiación $\text{CuK}\alpha$.

¹¹En este caso, cuando decimos intensidad, nos referimos literalmente a la corriente de electrones, la cual es proporcional a la cantidad de electrones que atraviesan la muestra.

¹²El nombre de este dispositivo se debe a las siglas de su nombre en inglés *charge-coupled device*.

¹³A pesar de que durante esta tesis doctoral se mostraran algunas micrografías de alta resolución, en las cuales el mecanismo de contraste dominante no es el de difracción, sino el de *contraste de fase*, aquí solamente discutiremos el primero. En la referencia [87] se encuentran ampliamente discutidos los distintos casos.

El haz es generado por el cañón de electrones en la parte superior de la columna. Luego una serie de lentes condensadoras se encargan de acondicionarlo para que incida sobre la muestra con las características deseadas.

Al atravesar la muestra, parte del haz es difractado y el patrón de difracción se forma en el plano focal de la lente objetivo, tal como se indica en la figura 3.2. Siguiendo el trayecto del haz, lo próximo que encontramos es el plano de la primera imagen y finalmente, luego de algunas lentes más, tenemos la pantalla fluorescente donde se proyectará la imagen.

Cuando se trabaja en el *modo difracción*, sin entrar en demasiados detalles, podemos pensar que lo que estamos haciendo es configurar al sistema de lentes que se encuentran entre la lente objetivo y la pantalla, de forma tal de producir sobre la pantalla una imagen de lo que se encuentra en el plano focal de la lente objetivo. En cuyo caso lo que veremos es el patrón de difracción, o si se quiere, una imagen de la muestra en el espacio recíproco.

A diferencia de esto último, cuando se trabaja en el *modo imagen*, lo que se proyecta sobre la pantalla es el plano de la 1ª imagen, con lo cual lo que se observa en la pantalla es una imagen de la muestra en el espacio real.

Sin embargo, esto no es todo, nos queda un detalle más a tener en cuenta. Hay más de una forma de construir la imagen real de la muestra que va a ser proyectada en la pantalla.

En el plano focal de la lente objetivo (donde se forma el patrón de difracción) existe un diafragma (*apertura de objetivo*) que se puede mover en ese plano de forma de seleccionar distintos haces, y así, proyectar sobre la pantalla una imagen real de la muestra donde los aportes provienen de distintos haces. Cuando se selecciona, de los haces transmitidos solamente el haz directo, la imagen que se forma se denomina imagen de *campo claro*, mientras que al dejar excluido el haz directo y seleccionar una zona con al menos un haz difractado, la imagen formada se denomina imagen de *campo oscuro*. Un esquema de esto se puede ver en la figura 3.3.

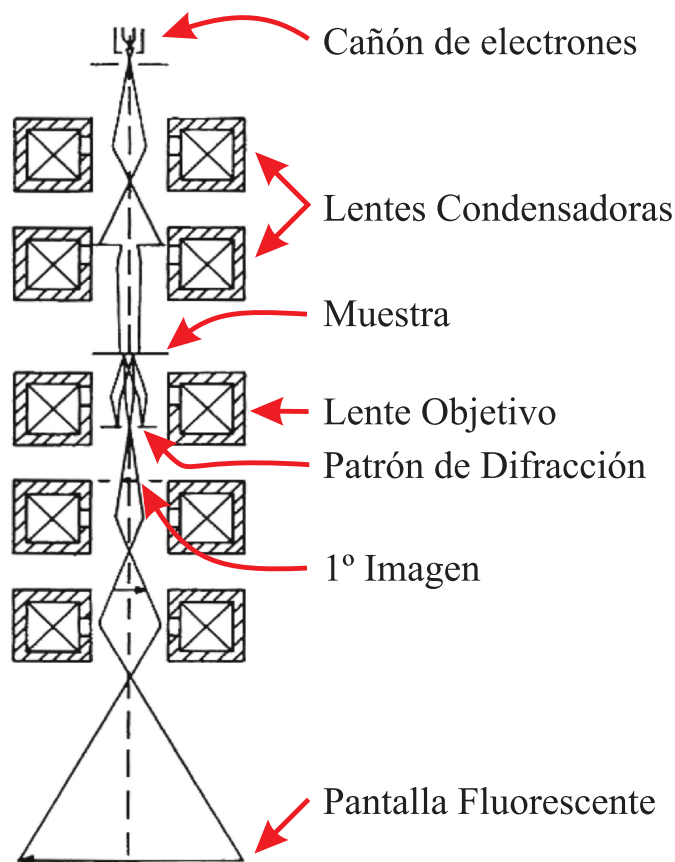


Figura 3.2: Esquema de la columna de un TEM

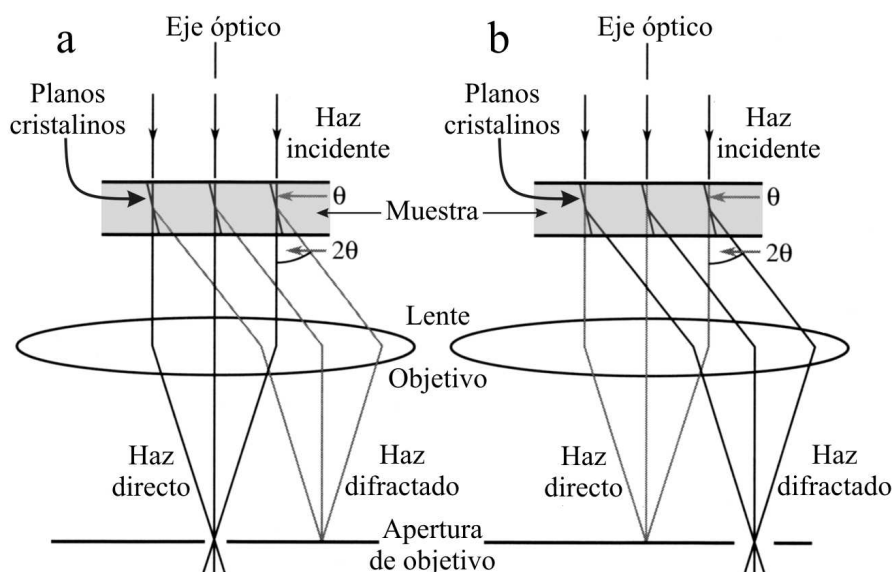


Figura 3.3: Esquema del trazado de rayos dentro de un TEM para los casos de campo claro, donde la imagen es formada por el haz directo (a) y campo oscuro, donde la imagen se forma a partir de un haz difractado (b). Esta figura ha sido adaptada de la referencia [87].

Dejamos momentáneamente de lado la microscopía de transmisión para dedicarnos a otra técnica ampliamente utilizada en la caracterización de materiales, nos referimos a la microscopía electrónica de barrido SEM. Este tipo de microscopios, al igual que el TEM, se vale de un haz de electrones acelerados por una diferencia de potencial alta, en este caso de 30 kV. Este haz de electrones, al impactar contra la muestra genera una gran cantidad de señales, las cuales brindan información de distintas características de la muestra. En este caso el haz de electrones es enfocado sobre la muestra y haciendo uso de bobinas deflectoras se lo hace barrer sobre una zona previamente seleccionada. Algunas de las diferentes emisiones que surgen de la interacción de los electrones incidentes con la muestra¹⁴ son detectadas y convertidas en señales electrónicas que llevan algún tipo de información de la muestra.

Si se toma la señal proveniente de los electrones secundarios y se modula con ella la intensidad de un haz de electrones de un tubo de rayos catódicos (TRC), se obtiene en la pantalla una imagen correspondiente a la topografía de la superficie. Este tipo de imágenes nos permite llevar adelante una caracterización morfológica de la muestra. Otra posibilidad es la de analizar los rayos X emitidos por la zona de la muestra que es alcanzada por el haz de electrones. En este caso se analiza la energía de los fotones, la cual es característica de los elementos presentes en dicha zona y se utiliza para determinar la composición local.

¹⁴Las emisiones que son comúnmente generadas cuando un haz de electrones de alta energía incide sobre un material son: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, electrones Auger, luz visible, radiación X de frenado (Bremsstrahlung) y electrones dispersados tanto elástica como inelásticamente.

Esta técnica de análisis químico, llamada espectroscopía de dispersión de energía (EDS) no es exclusiva de los microscopios de barrido. Aquí se la describió en este contexto por comodidad y porque se la utilizó en un microscopio de este tipo, sin embargo es posible encontrarla asociada a microscopios de transmisión o incluso equipos completamente diferentes.

3.3. Magnetismo DC

Antes de comenzar a describir los protocolos de medición utilizados y la forma en que luego son analizados los resultados, haremos unos comentarios de índole general sobre ciertas características de los materiales magnéticos¹⁵. Cabe aclarar que esto no pretende ser un tratado sobre magnetismo, por lo cual se presupondrán ciertos conceptos básicos como conocidos. Por lo cual, se invita al lector menos familiarizado con estos temas, a consultar distintas referencias [88–92] donde se discuten con distintos grados de profundidad los detalles involucrados en esta temática.

3.3.1. Anisotropías y dominios magnéticos

Existen distintos tipos de anisotropías magnéticas, las cuales tienen origen en fenómenos físicos diferentes. Sin embargo una característica común a todas, es como su nombre lo indica, el hecho de que las propiedades magnéticas dependen de la dirección en la cual se las mide.

Por citar dos de los tipos más comunes, tenemos la *anisotropía cristalina* (también denominada *anisotropía magnetocristalina*) y la *anisotropía de forma*. Normalmente, en un mismo material pueden convivir varios tipos distintos de anisotropías, sin embargo, es común que una de ellas predomine frente a las otras. Estrictamente hablando, solamente la anisotropía cristalina es intrínseca al material, el resto se puede decir que son extrínsecas, o inducidas.

La anisotropía magnetocristalina, está asociada a la estructura cristalina de los materiales y suele ser relevante en materiales monocristalinos. A diferencia de estos últimos, en la mayoría de los materiales policristalinos, la orientación de cada grano en particular (y su anisotropía magnetocristalina) es aleatoria, con lo cual la anisotropía promedio del cuerpo como un todo es despreciable y no se manifiestan sus efectos.

El origen físico de la anisotropía magnetocristalina reside en el acoplamiento *espín-órbita*, el cual se puede interpretar cualitativamente siguiendo el siguiente razonamiento: Dado que existe un fuerte acoplamiento entre los orbitales atómicos y la red cristalina, al aplicarse un campo magnético externo, este intenta reorientar el espín de los electrones y por lo tanto sus orbitales. Debido a que es mucho más fuerte el acoplamiento entre los orbitales y la red cristalina, los espines electrónicos podrán reorientarse recién cuando la energía que gane el sistema sea mayor a la energía del acoplamiento espín-órbita. Esta energía es la que comúnmente llamamos *energía de anisotropía magnetocristalina*, y se asocia a una o varias constantes características del material

¹⁵Salvo que se indique lo contrario, se trabajará en el sistema cgs.

en cuestión. En general, más allá del origen físico de la anisotropía, si el material posee un único eje sobre el cual puede alinearse espontáneamente la magnetización (*eje fácil*), estaremos en presencia de una constante de anisotropía uniaxial (K). Definiendo al ángulo θ , como el ángulo entre el vector \mathbf{M} y el eje de anisotropía, podemos escribir la componente angular de la energía del sistema como¹⁶:

$$E_{mc} = K \sin^2 \theta. \quad (3.2)$$

La anisotropía de forma, por otro lado está asociada al hecho de que el campo desmagnetizante de una muestra depende fuertemente de su geometría y magnetización. Dado que este tipo de anisotropía es la que resultó ser la más importante en este trabajo, daremos a continuación una descripción más detallada de su origen y consecuencias.

Todo medio material capaz de magnetizarse tiene asociado un campo desmagnetizante (H_d) proporcional a su magnetización, el cual está dado por:

$$H_d = N_d \cdot M, \quad (3.3)$$

donde N_d es el factor desmagnetizante,¹⁷ el cual depende básicamente de la forma del cuerpo en cuestión y sólo se puede calcular en forma analítica para un elipsoide de revolución, obteniéndose la siguiente relación general:

$$N_a + N_b + N_c = 4\pi, \quad (3.4)$$

en la cual N_a , N_b y N_c son las componentes de N_d según los ejes a , b y c del elipsoide.

Con esto en mente, si tomamos un material ferromagnético (FM) de geometría arbitraria y le aplicamos un campo magnético, al retirarlo, el cuerpo seguirá magnetizado y H_d tendrá cierto valor. La energía asociada a H_d , comúnmente llamada energía magnetostática (E_{ms}), no es otra cosa que la energía del material en su propio campo magnético, y se puede escribir como:

$$E_{ms} = \frac{1}{2} H_d \cdot M, \quad (3.5)$$

que en virtud de la ecuación (3.3) podemos expresar como:

$$E_{ms} = \frac{1}{2} N_d \cdot M^2, \quad (3.6)$$

¹⁶Tanto la energía como la magnetización están normalizadas al volumen de la muestra, además, dejamos de lado los términos de orden superior del desarrollo en serie de los cosenos directores de \mathbf{M} y el término constante, por no ser relevantes en la física de los sistemas en estudio.

¹⁷Estrictamente hablando, las magnitudes H_d y M son vectoriales (\mathbf{H}_d , \mathbf{M}) y N_d es un tensor de segundo orden (\mathbf{N}_d), sin embargo, a lo largo de este trabajo, para determinadas simetrías, trataremos con las componentes escalares de los mismos.

Para el caso particular de un elipsoide alargado de volumen V , que posee una magnetización \mathbf{M} , la cual forma un ángulo θ con el eje mayor (c), nos queda:

$$\begin{aligned} E_{\text{ms}} &= \frac{1}{2} \left[(M \cos \theta)^2 N_c + (M \sin \theta)^2 N_a \right] \\ &= \frac{1}{2} M^2 N_c + \frac{1}{2} (N_a - N_c) M^2 \sin^2 \theta, \end{aligned} \quad (3.7)$$

donde a partir de la dependencia angular, se puede ver que esta anisotropía es uniaxial y por lo tanto puede adoptar la forma de la ecuación (3.2), donde en este caso la constante de anisotropía de forma (K_s) está dada por:

$$K_s = \frac{1}{2} (N_a - N_c) \cdot M^2. \quad (3.8)$$

Dejando momentáneamente de lado las anisotropías, pasamos a discutir otro ingrediente de suma importancia en los materiales ferromagnéticos, nos referimos a la interacción de intercambio directo. El origen de este fenómeno puramente cuántico, reside en el principio de exclusión de Pauli y gobierna la orientación relativa de los momentos magnéticos involucrados. Para dos átomos aislados, con momentos angulares de espín dados por $\hbar \mathbf{S}_i$ y $\hbar \mathbf{S}_j$ la energía de intercambio se puede escribir como:

$$E_{\text{ex}} = -2 J_{\text{ex}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -2 J_{\text{ex}} S_i S_j \cos(\vartheta), \quad (3.9)$$

donde J_{ex} es la Integral de intercambio y ϑ es el ángulo relativo entre los espines.

Esta expresión deja ver que si $J_{\text{ex}} > 0$ el acoplamiento de ambos espines será FM, ya que ambos estarán paralelos, mientras que si $J_{\text{ex}} < 0$ el acople será antiferromagnético (AFM), ya que en este caso, se alinearán en forma antiparalela. Sin entrar en mayor detalle, pasaremos a mostrar cómo la competencia entre la anisotropía y el intercambio, da lugar en los materiales FM a la formación de *dominios* magnéticos.

Históricamente, el primero en hablar de dominios en materiales ferromagnéticos fue P. Weiss¹⁸ quien en 1906 propuso que los materiales FMs contenían un gran número de pequeñas regiones donde la magnetización local alcanzaba los valores de saturación. A la interfaz entre dos regiones distintas, es decir, la zona de transición entre un dominio y otro se le dio el nombre de *pared de dominio*.

A partir de allí se pudo explicar y entender el fenómeno de magnetización de los materiales ferromagnéticos. En ausencia de campo magnético externo, los dominios están orientados en distintas direcciones haciendo que el valor neto de la magnetización sea muy pequeño o nulo. Al aplicar un campo magnético externo pequeño, este se encarga de reorientar los dominios (sin la necesidad de orientar los momentos magnéticos individuales, ya que se encuentran alineados a priori), alcanzando grandes valores de magnetización neta.

¹⁸Pierre Weiss nació en la ciudad de Mulhouse en 1865 y falleció en 1946 en Lyon, ambas ciudades francesas. Sus trabajos en magnetismo son de una relevancia sin igual.

Existen distintos tipos de paredes de dominios, según la forma en que se da la transición entre un dominio y otro. Dos de las más conocidas son las de Bloch y las de Néel. En las del primer tipo, la magnetización rota en el plano paralelo al plano de la pared, mientras que en las de Néel, la rotación de la magnetización se da en el plano perpendicular al plano de la pared. En general, cuando el ángulo entre la magnetización de un dominio y el contiguo es de 180° , las paredes más comúnmente observadas son las de Bloch.

En los materiales FMs hay varios ingredientes que participan en la determinación del tipo y extensión de las paredes de dominio, en este caso esbozaremos un cálculo que da lugar a una expresión para el ancho de la pared.

Teniendo en cuenta por el momento, solamente el intercambio entre dos espines contiguos ($\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$), el costo energético de la formación de una pared se puede computar siguiendo el siguiente razonamiento. La energía de la configuración de dichos momentos está dada por la ecuación (3.9), obteniéndose $J_{\text{ex}} S^2 \vartheta^2$ para la diferencia entre la energía del estado perfectamente alineado y aquel en el que hay un pequeño apartamiento.¹⁹ Para el caso de una pared de 180° que involucre N espines obtenemos una energía $J_{\text{ex}} S^2 \pi^2 / N$ para cada cadena (o hilera) de momentos, a partir de lo cual, suponiendo una red cúbica de espines separados por una distancia a , se obtiene la siguiente energía por unidad de área de la pared de dominio magnético (σ_ω).

$$\sigma_\omega = J_{\text{ex}} S^2 \frac{\pi^2}{N \cdot a^2}. \quad (3.10)$$

Hasta aquí solo hemos tenido en cuenta la energía proveniente del intercambio, ahora debemos agregar la anisotropía del material. La presencia de este ingrediente, hace que dentro de cada dominio la magnetización se oriente colineal a un eje fácil. Sin embargo, dentro de la pared de dominio la orientación de los espines deberá salir de su dirección más favorable, generando esto un cierto costo desde el punto de vista energético.

Sin importar cual sea el origen, podemos suponer una K positiva (eje fácil) y recalculamos la ecuación (3.10) utilizando la expresión (3.2). El aporte por unidad de área de pared que introduce la anisotropía resulta ser $NKa/2$, con lo cual la energía por unidad de área de la pared de dominio magnético está dada por:

$$\sigma_\omega = J_{\text{ex}} S^2 \frac{\pi^2}{N \cdot a^2} + \frac{N \cdot K \cdot a}{2}. \quad (3.11)$$

En esta expresión se puede ver cómo compite la energía de intercambio (proporcional a $1/N$), la cual disminuye a medida que el ancho de la pared aumenta, con la anisotropía (proporcional a N), la cual trata de establecer paredes lo más delgadas posible.

Como de costumbre, la condición de equilibrio se obtiene de la condición $d\sigma_\omega/dN = 0$, lo cual arroja un ancho de la pared de dominio magnético (δ) y una σ_ω dado por:

$$\delta = N \cdot a = \pi \cdot S \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot J_{\text{ex}}}{K \cdot a}}, \quad (3.12)$$

¹⁹Aquí estamos suponiendo que $\vartheta \ll 1$ y que $|\mathbf{S}_i| = |\mathbf{S}_j| = S$.

$$\sigma_\omega = \pi \cdot S \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot J_{\text{ex}} \cdot K}{a}}. \quad (3.13)$$

A partir de estas ecuaciones podemos ver que a medida que reducimos el tamaño de un material FM macroscópico de dimensiones características \mathfrak{R} , la energía magnetostática (proporcional al volumen - \mathfrak{R}^3), disminuye más rápidamente que la energía asociada a las paredes de dominio (proporcional al área de la pared - \mathfrak{R}^2). Esto provoca que por debajo de cierto tamaño crítico, al material no le resulte energéticamente favorable subdividirse en dominios y forme monodominios magnéticos. Si se considera una anisotropía uniaxial, se puede derivar la siguiente expresión para el diámetro crítico de monodominio magnético (D_s) [93–95]:

$$D_s = \frac{9 \cdot \sigma_\omega}{2 \cdot \pi \cdot M_S^2}, \quad (3.14)$$

donde σ_ω es la energía por unidad de área de la pared de dominio dada por la ecuación (3.13) y M_S la magnetización de saturación.

Un paso más en la comprensión de los sistemas que se estudiaron a lo largo de este trabajo nos lleva a reescribir la ecuación (3.14) en el contexto de un modelo de campo medio [89].²⁰ Si z es el número de primeros vecinos, obtenemos para la constante de intercambio la siguiente expresión:

$$J_{\text{ex}} = \frac{3 k_B T_C}{2 z S (S + 1)}, \quad (3.15)$$

con lo cual las ecuaciones (3.13) y (3.14) toman la forma:

$$\sigma_\omega = \sqrt{\frac{12 K k_B T_C S}{a z (S + 1)}}, \quad (3.16)$$

$$D_s = \frac{9\sqrt{3}}{\pi M_S^2} \frac{K k_B T_C S}{a z (S + 1)}. \quad (3.17)$$

Esta expresión nos va a permitir estimar el diámetro crítico de monodominio magnético para las muestras estudiadas en este trabajo, a partir de parámetros medidos experimentalmente.

Una propiedad notable de los sistemas de monodominios magnéticos, es que bajo ciertas y determinadas condiciones, pueden ser descritos en forma totalmente analítica. Esto nos permite, en los casos que puedan ser encuadrados bajo ciertas hipótesis teóricas, una comprensión más profunda de la dinámica de los sistemas reales.

El modelo de *Stoner - Wohlfarth* (S-W) [96] describe sistemas donde las entidades magnéticas que lo forman cumplen las siguientes características:

- Son monodominios magnéticos,

²⁰Históricamente el primero en proponer un modelo de campo medio aplicado a materiales ferromagnéticos fue P. Weiss en 1907. En este contexto, el campo medio puede ser parametrizado en términos de J_{ex} .

- Poseen anisotropía uniaxial (K),
- No interactúan entre ellos,
- La rotación del momento de cada monodominio se da en forma global y coherente.

Algunas características importantes de este tipo de sistemas, que por simplicidad de acá en adelante supondremos que se compone por partículas, son resumidas en los siguientes párrafos.

En ausencia de campo magnético, el momento de una partícula con anisotropía uniaxial tendrá dos posiciones de equilibrio sobre el eje de anisotropía, pero con sentido opuesto. Para una partícula de volumen V_p y teniendo en cuenta la influencia del campo magnético,²¹ la barrera de energía que tiene que superar el momento magnético para invertir la magnetización estará dada por:

$$E_U = K V_p \sin^2 \theta - H M_S V_p \cos \theta, \quad (3.18)$$

donde M_S es la magnetización de saturación, θ es el ángulo entre el vector \mathbf{M} y el eje de anisotropía.

Dado que los momentos magnéticos solo interactúan con el campo magnético externo, a temperatura finita, la dinámica de este sistema estará gobernada por la activación térmica. En estas condiciones se puede derivar, para el tiempo característico del sistema (τ), la siguiente expresión:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}. \quad (3.19)$$

Donde τ es el tiempo asociado a la transición entre los dos posibles estados magnéticos.

La barrera de energía E_U deja de ser simétrica debido a la acción de H , lo cual se refleja en los tiempos de relajación. Ya no existe un único τ , sino que tendremos que diferenciar entre τ^+ , que está asociado a la menor barrera y por consiguiente es más corto, y τ^- , que está asociado a la mayor barrera y por consiguiente es más largo.

En este tipo de sistemas, dado un tiempo característico de medición (τ_m), existe una temperatura T_B denominada *temperatura de bloqueo* que marca una frontera entre dos regímenes termodinámicos diferentes. Es por la existencia de esa frontera que se define la T_B como la temperatura para la cual $\tau_m = \tau^+$. Cuando $\tau_m > \tau^+$ se cumplirá que $T > T_B$ y mediremos al sistema en equilibrio termodinámico, mientras que si $\tau_m < \tau^+$ se cumplirá que $T < T_B$ y mediremos al sistema fuera del equilibrio termodinámico. En el caso en que se tenga en lugar de una partícula, a un conjunto de partículas no interactuantes del mismo volumen y con sus ejes de anisotropía colineales, todos estos razonamientos siguen siendo totalmente válidos.

En este contexto, para campo nulo, la T_B queda definida por:

$$T_B = \frac{K V_p}{\ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) k_B}. \quad (3.20)$$

²¹El cual en este caso supondremos paralelo al eje de anisotropía.

Hasta aquí hemos realizado una descripción de ciertos conceptos teóricos, necesarios para el análisis de los resultados. En la próxima sección, avanzaremos sobre la faceta experimental de las mediciones de magnetización describiendo los protocolos involucrados.

3.3.2. Magnetización en función de la temperatura y campo magnético

Para la medición de cualquier propiedad física hay que seguir ciertos protocolos y conocer con exactitud las condiciones iniciales del experimento. Las mediciones de magnetización en función de temperatura de un dado material, pueden realizarse bajo distintas condiciones. Los protocolos más utilizados son *zero field cooling* (ZFC), *field cool cooling* (FCC) y *field cool warming* (FCW). A continuación exponemos una breve descripción del procedimiento a seguir en cada uno de estos casos.

ZFC Sin campo magnético aplicado, se enfría la muestra, desde la mayor temperatura del experimento hasta la menor.²² Luego se aplica un campo magnético externo H que se mantendrá constante durante toda la medición, y a continuación se comienza a aumentar la temperatura colectando datos de la magnetización. Este proceso finaliza cuando se alcanza la temperatura a la cual se inició el proceso de enfriamiento.

FCC Se lleva a la muestra a la mayor temperatura deseada, luego se aplica un campo magnético externo H (el mismo que se mantendrá constante durante toda la medición) y a medida que disminuye la temperatura, se mide la magnetización. Este proceso finaliza cuando se alcanza la menor temperatura a la cual se desea medir.

FCW Partiendo desde la mayor temperatura a la que se someterá el sistema en estudio, se aplica un campo magnético externo H y se enfría el sistema hasta la menor temperatura deseada. Luego, se inicia la medición de la magnetización a la vez que se va aumentando la temperatura, finalizando el proceso al alcanzar la temperatura desde la cual se partió.

Una forma de complementar la información que nos brindan las mediciones de magnetización en función de la temperatura es realizando mediciones isotérmicas en función del campo magnético aplicado. Este tipo de medición es comúnmente conocido como *ciclo de histéresis*,²³ haciendo alusión a la irreversibilidad existente en los procesos de magnetización de los materiales ferromagnéticos.

Los ciclos de histéresis contienen gran cantidad de información sobre las propiedades físicas de los materiales magnéticos, sin embargo extraerla en forma cuantitativa no es tarea trivial y requiere de algún modelo determinado.

²²Habitualmente la temperatura de la cual parte este tipo de experimentos es mayor a la temperatura de la transición magnética del material que se está estudiando.

²³La palabra *histéresis* deriva del griego (ὑστέρησις) y su raíz semántica está asociada a *venir detrás*, o *llegar tarde a*, es decir, la histéresis se manifiesta por el retraso del efecto sobre la causa que lo produce. El primero en utilizarla en el entorno científico fue J. A. Ewing en el año 1881 de nuestra era.

Más allá de las propiedades de un ciclo, todos poseen ciertas magnitudes características comunes que describiremos brevemente. Una de las características principales de un material ferromagnético es que al retirar el campo magnético externo, después de haber sido magnetizado, este retiene un valor de magnetización no nula (magnetización remanente (M_r)). Otra magnitud relevante es el valor de magnetización en el estado saturado (magnetización de saturación (M_s)). Por último, existe un valor de campo magnético (campo coercitivo (H_C)) para el cual se invierte la magnetización de la muestra, es decir, que cambia de signo. Todas estas magnitudes características de los ciclos de histéresis las destacamos en la figura 3.4.

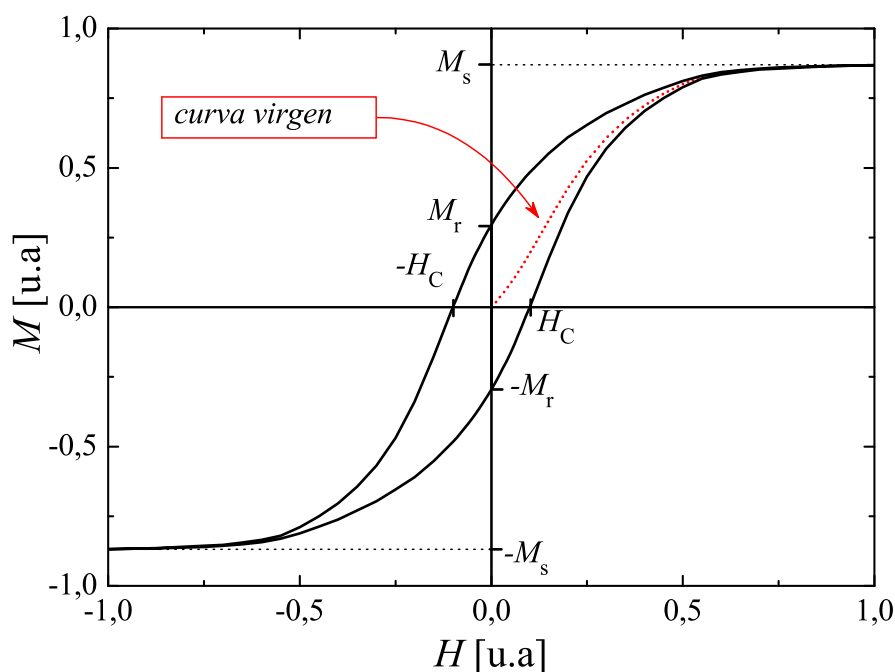


Figura 3.4: Esquema genérico de un ciclo de histéresis de un material FM. En línea punteada roja se indica la magnetización inicial o curva virgen (M_i). Las magnetizaciones y campos característicos que se indican en la figura corresponden a: magnetización remanente (M_r), magnetización de saturación (M_s) y campo coercitivo (H_C).

Un comentario más es sobre la curva indicada en un trazo punteado rojo en la figura 3.4. Esta corresponde a la magnetización inicial o curva virgen (M_i), la cual se obtiene partiendo de un estado desmagnetizado de la muestra. Una forma de acceder a este estado es enfriando la muestra desde temperaturas superiores a la de orden, hasta la temperatura deseada, sin campo magnético aplicado. Resaltando que la información contenida en esta parte de la curva de magnetización es accesible solamente cuando la muestra parte del estado desmagnetizado. Una vez que se haya aplicado campo magnético y la muestra haya adquirido alguna magnetización, la forma de volver a obtener la curva virgen es desmagnetizándola, no basta con anular el campo magnético externo.

En el caso particular de un sistema S-W, donde los ejes de las anisotropías uniaxiales son colineales, la forma del ciclo de histéresis depende del ángulo relativo entre el campo y el eje de anisotropía (ver figura 3.5) [88, 89]. En esta figura también se ve el resultado obtenido para el

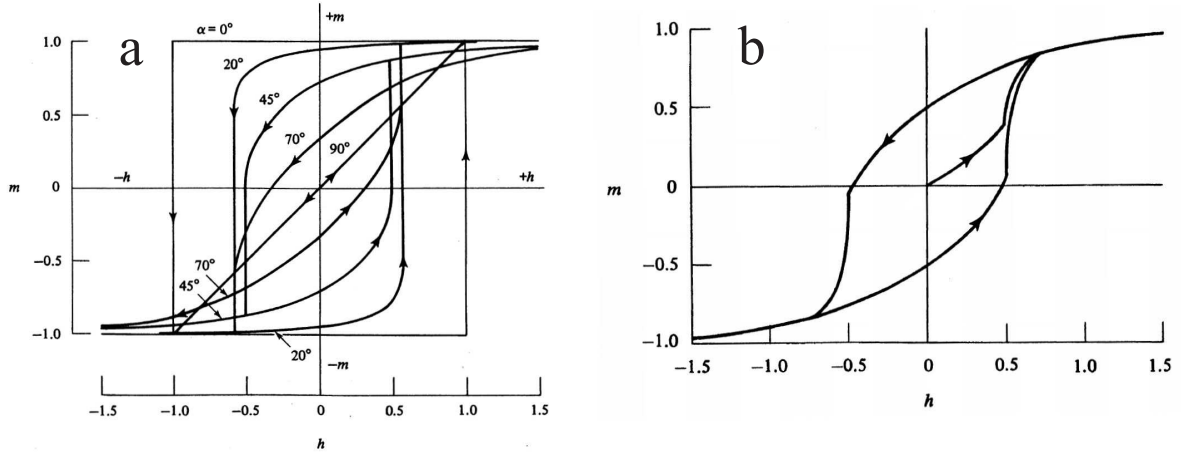


Figura 3.5: Ciclos de histéresis correspondientes a un sistema de Stoner - Wohlfarth extraídos y modificados de la referencia [96]. El panel izquierdo (a) corresponde a ejes de anisotropía uniaxial colineales, y se indica el ángulo relativo entre el campo magnético y el eje de anisotropía. En el panel derecho (b), los ejes de anisotropías están distribuidos al azar.

caso en que las direcciones de los ejes de anisotropía están distribuidos al azar. Para este caso, en términos de magnetización y campo reducidos,²⁴ la magnetización remanente es de 0,5.

Otro resultado importante que se desprende del modelo es que el campo coercitivo depende de la temperatura T , de la constante de anisotropía (K), de la magnetización de saturación (M_S) y de la temperatura de bloqueo (T_B). En la ecuación (3.21) se muestra la expresión analítica derivada del modelo.

$$H_C(T) = \alpha \cdot \frac{2K}{M_S} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (3.21)$$

donde α es un parámetro que depende de la distribución de ejes de anisotropía. Por ejemplo cuando los ejes son paralelos y colineales al campo magnético vale $\alpha = 1$ y cuando están distribuidos al azar $\alpha = 0,48$ [96, 97].

En su forma más general, el exponente $\frac{1}{2}$ de la ecuación (3.21) debería ser reemplazado por un parámetro de ajuste, ya que si se consideran distribuciones de volumen o anisotropía de las partículas e incluso interacciones, la dependencia en temperatura puede ser afectada [98–100].

²⁴La magnetización reducida es la magnetización normalizada a su valor de saturación, y el campo reducido es el campo normalizado al campo de anisotropía dado por $H_a = 2K/M_S$.

3.3.3. Remanencia IRM-DCD

Por lo expuesto hasta ahora, se puede apreciar que la cantidad de variables involucradas en los fenómenos magnéticos es realmente grande y están en muchos casos correlacionadas entre sí. Por este motivo es útil tratar de identificar el aporte de cada una de ellas por separado.

Durante el proceso de magnetización de un material (podemos pensar que estamos recorriendo la curva virgen de la figura 3.4 para campos no nulos) suceden a la vez dos tipos de fenómenos termodinámicamente muy diferentes. Por un lado existe un grupo asociado a fenómenos reversibles, responsables entre otras cosas de que al quitar el campo magnético externo, la M_r no sea igual a la M_s . Por otro lado, los fenómenos irreversibles son los responsables de que la M_r sea no nula.

Dado que los fenómenos reversibles son proporcionales al campo magnético externo, una forma de separar ambas contribuciones es observar solamente la magnetización remanente. En esta situación, al ser el campo magnético aplicado nulo, solamente estarán presentes los efectos debido a fenómenos irreversibles.

Existen distintos protocolos para medir la remanencia, pero sólo describiremos los que hemos utilizado durante esta tesis, los cuales son conocidos como magnetización remanente isotérmica (IRM) y desmagnetización DC (DCD). Por simplicidad, en la siguiente descripción, los valores de campo magnético y tiempo involucrados corresponden a los utilizados en este trabajo. Sin embargo, en forma general podrían corresponder valores diferentes.

- IRM**
- Se comienza con la muestra totalmente desmagnetizada luego de haber alcanzado la temperatura deseada sin campo aplicado (ZFC).
 - Se mide la magnetización remanente ($H = 0$) luego de haber aplicado un cierto valor de campo durante 5 segundos.
 - El campo aplicado se va incrementando desde $H = 0$ hasta 2000 Oe de a pasos de 25 Oe.
 - Una vez alcanzados los 2000 Oe, con todas las mediciones realizadas se grafican los valores de magnetización medidos durante el experimento IRM (M_{IRM}) en función del campo H aplicado antes de cada medición.
- DCD**
- Se comienza con la muestra totalmente desmagnetizada luego de haber alcanzado la temperatura deseada sin campo aplicado (ZFC).
 - Se aplica un campo magnético positivo de 2000 Oe que satura la muestra.
 - Se mide la magnetización remanente ($H = 0$) luego de haber aplicado un cierto valor de campo negativo durante 5 segundos.
 - El campo aplicado se va incrementando desde $H = 0$ hasta -2000 Oe de a pasos de -25 Oe teniendo en cuenta en cada paso saturar previamente la muestra con un campo positivo de 2000 Oe.

- Una vez alcanzado los -2000 Oe y con todas las mediciones realizadas se grafican los valores de magnetización medidos durante el experimento DCD (M_{DCD}) en función del módulo del campo H aplicado antes de cada medición.

Se puede ver que la diferencia fundamental entre las experiencias (IRM y DCD), reside en que IRM parte del estado virgen, mientras que DCD parte del estado saturado. Por ese motivo, en la experiencia IRM se verán reflejadas las características del proceso de magnetización de la muestra, mientras que en la experiencia DCD, al pasar de un estado saturado al otro, invirtiendo la magnetización de la muestra, se verá esencialmente también el proceso de desmagnetización.

En un sistema de S-W, el proceso de magnetización es totalmente análogo al de desmagnetización. Esto nos conduce a que se cumpla la denominada relación de Wohlfarth entre las magnetizaciones remanentes normalizadas a la saturación, m_{IRM} y m_{DCD} , la cual está dada por [101]:

$$m_{\text{DCD}} = 1 - 2m_{\text{IRM}}. \quad (3.22)$$

Una forma de visualizar cuánto se aparta un sistema real del modelo de Stoner - Wohlfarth, es realizando el denominado diagrama de Henkel [102]. Este diagrama se construye graficando m_{DCD} en función de m_{IRM} y cuando se verifican las condiciones del modelo de S-W, es una recta de pendiente -2.

De todas las hipótesis del modelo de S-W, expuestas en la página 37, se ha mostrado por medio de simulaciones numéricas que las interacciones representan el factor más relevante para ocasionar desviaciones a la ecuación (3.22) [103, 104]. Por este motivo, la forma más aceptada en la actualidad para describir en este contexto la presencia de interacciones magnéticas, es a través del parámetro δm , el cual es definido por la siguiente ecuación [105]:

$$\delta m = m_{\text{DCD}} - (1 - 2m_{\text{IRM}}). \quad (3.23)$$

En el caso en que no haya interacciones δm se anula,²⁵ sin embargo, hay más información que se puede extraer de este parámetro. Teniendo en cuenta, que en los experimentos de remanencia a un dado campo H , la cantidad de momentos que se han revertido está dada por m_{IRM} (durante el experimento IRM) y por $(1 - m_{\text{DCD}})/2$ (durante el experimento DCD), se puede ver que δm es dos veces la diferencia entre los momentos que se han revertido en el proceso IRM y los que lo han hecho en el proceso DCD. A partir de esto, se deriva que si las interacciones tienden a desmagnetizar la muestra δm será negativa, ya que m_{DCD} disminuirá más rápidamente de lo que m_{IRM} aumenta. En cambio, si las interacciones tienden a magnetizar la muestra, el mismo tipo de análisis nos lleva a que δm sea positiva. Dado que habitualmente se asocia las interacciones que tienden a desmagnetizar con interacciones del tipo dipolar, y las que tienden a magnetizar

²⁵En realidad δm es estrictamente nula en un sistema de Stoner-Wohlfarth el cual, entre otras cosas, carece de interacciones. Si embargo, en el caso de que no se cumpla alguna de las hipótesis de S-W, podría dar un $\delta m \neq 0$ aunque se demostró [103, 104] que el aporte más significativo proviene de las interacciones.

con las de intercambio ferromagnético, es que se dice que si $\delta m > 0$ domina la interacción de intercambio, y si $\delta m < 0$ domina la interacción dipolar.

Como se dijo al principio de esta sección, la remanencia está asociada a las contribuciones irreversibles del proceso de magnetización, es por este motivo que se define la susceptibilidad irreversible (χ_{irr}) [106, 107] como:

$$\chi_{\text{irr}} = \frac{dM_{\text{DCD}}}{dH}. \quad (3.24)$$

Analizando el escenario energético de este tipo de sistemas [108] se llega a la siguiente relación entre la χ_{irr} y la función $f(E)$ que caracteriza la distribución de barreras de energía:

$$\chi_{\text{irr}} = 2M_S f(E) \left(\frac{\partial E}{\partial H} \right)_T. \quad (3.25)$$

Para seguir adelante necesitamos definir una nueva cantidad, el campo de fluctuaciones (H_f). Este concepto fue introducido en 1951 por L. Néel²⁶[109] el cual tiene en cuenta las fluctuaciones térmicas y el volumen de activación magnético (v_{ac}):

$$H_f = \frac{k_B T}{v_{\text{ac}} M_S}. \quad (3.26)$$

La interpretación cualitativa que Néel le da a esta expresión se basa en que ($k_B T$) es la energía térmica responsable de cambiar, en el monodominio de volumen v_{ac} , el sentido de su momento magnético. Es decir, es la fuente de energía de la que dispone el momento magnético, para sobrepasar con alguna probabilidad la barrera de energía que lo mantiene apuntando en cierto sentido. Este proceso de reversión de la magnetización puede pensarse en forma análoga, pero atribuyéndolo a la interacción de un campo ficticio fluctuante H_f con el momento magnético del monodominio ($v_{\text{ac}} M_S$).

En la próxima sección discutiremos algunos aspectos más sobre los procesos irreversibles con el objetivo de complementar la información que se puede extraer de la remanencia y poder estimar el tamaño característico del monodominio.

3.3.4. Relajaciones y volumen de activación

Otro fenómeno notable de los materiales FMs se puede observar manteniendo el campo magnético aplicado, al igual que la temperatura, constantes en el tiempo. En este caso, las variaciones de la magnetización están asociadas a la relajación magnética del material. El origen de esta dependencia temporal está asociada únicamente a procesos metaestables térmicamente activados, ya que los procesos reversibles no contribuirán en forma neta.

²⁶El francés Louis Néel nació en la ciudad de Lyon en 1904 y falleció en 2000 en Brive. Recibió el premio Nobel de física en 1970 por sus trabajos fundamentales y sus descubrimientos concernientes al antiferromagnetismo y al ferrimagnetismo, los cuales condujeron a importantes aplicaciones en la física del estado sólido.

Dado que el proceso de relajación es térmicamente activado, a una dada temperatura puede ser descrito por la ecuación (3.27) [110].

$$M(t) = C + S \cdot \ln \left(\frac{t}{t_0} \right), \quad (3.27)$$

donde t es el tiempo transcurrido desde que se aplicó el campo magnético al que se está realizando la relajación, S se denomina viscosidad magnética y C y t_0 son constantes. La S depende de la temperatura, la magnetización de saturación y de la distribución de barreras de energía de activación, según la siguiente expresión [106, 108]:

$$S(T) = 2 M_S k_B T f(E). \quad (3.28)$$

Tanto esta última expresión como la ecuación (3.25) son funciones de la distribución de barreras de energía, insinuando que existe una relación entre la χ_{irr} y la S . Esto nos permite reescribir χ_{irr} en términos de S de la siguiente forma [107]:

$$\chi_{\text{irr}} = \frac{S(T)}{H_f(T)}. \quad (3.29)$$

A partir de esta ecuación y de la definición del H_f (ecuación (3.26)), podemos escribir:

$$\frac{dM_{\text{DCD}}}{dH} = \frac{S(T) \cdot v_{\text{ac}} \cdot M_S(T)}{k_B T}, \quad (3.30)$$

donde excepto v_{ac} , el resto de las magnitudes pueden ser experimentalmente medidas en forma directa.

Si además suponemos monodominios esféricos, se puede calcular su diámetro característico (D_{ac}) a partir de (3.30), obteniendo:

$$D_{\text{ac}} = \sqrt[3]{\frac{6 k_B T}{\pi \cdot S(T) \cdot M_S(T)} \frac{dM_{\text{DCD}}(T)}{dH}}. \quad (3.31)$$

3.3.5. Curvas inversas de primer orden (FORC)

Con el objetivo de caracterizar con mayor profundidad las interacciones y corroborar los resultados obtenidos, recurrimos a un método alternativo al descrito en la sección 3.3.3. Este método consiste en el estudio y análisis de las curvas inversas de primer orden y es comúnmente conocido por sus siglas en inglés FORC.²⁷

Este método se basa en el modelo de Preisach [111], motivo por el cual, en las próximas líneas describiremos sus características más relevantes. Sin embargo antes de enfocarnos en los

²⁷Las siglas FORC corresponden a la frase en inglés *First Order Reversal Curves*. Habitualmente se encuentra traducida al castellano como *Curvas Inversas de Primer Orden* tal cual las nombramos a lo largo de esta tesis, o también como *Curvas de Inversión de Primer Orden*.

aspectos técnicos del modelo, debemos destacar que estas líneas sólo pretenden ser una introducción a la problemática y no un tratado sobre el mismo. Dada la gran cantidad de ingredientes que posee este modelo, y la incontable cantidad de aportes que se le han sumado desde su origen en el año 1935, una descripción detallada del mismo podría ser demasiado extensa. El lector interesado en profundizar sobre este tema puede encontrar una descripción pormenorizada en los libros de Della Torre [112] y Bertotti [113], como así también en las tesis doctorales de A. de Blas [114] y M. Oliva [115]. Finalmente, algunos comentarios generales, aunque carentes de actualidad, pueden encontrarse en el clásico libro de magnetismo de A.H. Morrish [88].

Modelo de Preisach

F. Preisach,²⁸ un ingeniero húngaro, desarrolló en 1935 un modelo fenomenológico [111] que tiene por objetivo describir el fenómeno de histéresis.

Este modelo parte de una aproximación física intuitiva del proceso de magnetización y predice la respuesta de un sistema con histéresis sin reproducir o describir ningún fenómeno físico real. Por motivos como estos, este modelo ha sido duramente criticado durante mucho tiempo.

En nuestro caso, este modelo es necesario para interpretar los diagramas FORC que mostraremos en el capítulo 4 y no lo usaremos para predecir ningún tipo de comportamiento, sino como una herramienta para la caracterización de las propiedades magnéticas de los sistemas en estudio.

Desde el punto de vista matemático, este modelo, describe al sistema como un conjunto de operadores biestables denominados *operadores de histéresis* o *histeriones*. En la figura 3.6 esquematizamos este tipo de operadores, los cuales denominamos con la letra griega η .

Cada uno de estos operadores tiene dos estados posibles +1 y -1. Este operador conmuta de -1 a +1 cuando $H > \alpha$ y de +1 a -1 cuando $H < \beta$. Estos valores de campo se denominan campos de conmutación.

Estas unidades biestables pueden estar asociadas a dominios, partículas o conglomerados de partículas, sin embargo el modelo es totalmente independiente de ello y las trata simplemente como operadores. Lo que sí es cierto es que estas entidades responden a un esquema de energía libre con dos mínimos, los cuales en ausencia de campo mag-

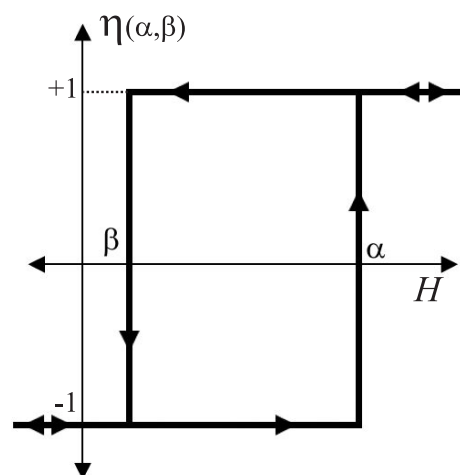


Figura 3.6: Esquema de un operador de histéresis correspondiente al modelo de Preisach.

²⁸Ferenc Preisach nació en Budapest (Hungría) en 1905 y murió en batalla en 1943 obligado a luchar durante la 2ª guerra mundial.

nético son equivalentes. Además, analizando termodinámicamente el proceso de magnetización nos acercamos a los conceptos que están detrás del modelo matemático en sí [113].

El origen biestable de los histeriones está asociado a los saltos de Barkhausen. Cada uno de estos saltos implica un cambio global del sistema, a partir del cual está pasando de un estado metaestable de mayor energía a otro de menor energía. En este proceso, hay dos componentes energéticas fuertemente involucradas: el cambio de energía libre ΔF entre ambos estados y la cantidad de energía (ΔE) disipada como calor durante el salto. Con lo cual, dado un material magnético, el proceso de magnetización lo podemos interpretar como una secuencia de saltos de Barkhausen. La dificultad de esto reside en que no son accesibles los cambios energéticos que se dan durante este proceso, sin embargo, si uno pudiera acceder a ello, tendría una descripción general de la histéresis. La distribución de probabilidades de tener saltos de Barkhausen caracterizados por ΔE y ΔF es una propiedad intrínseca de cada material y es lo que explora en forma indirecta el modelo.

Definiendo el *plano de Preisach* como el plano de coordenadas α, β . Cada punto de dicho plano tiene asociado un histerion $\eta(\alpha, \beta)$ el cual a su vez tiene una cierta densidad de probabilidad asociada $\mu(\alpha, \beta)$.²⁹ Algunas cuestiones a tener en cuenta es que dado que $\alpha > \beta$ tendremos solo un semiplano. Además, dadas las condiciones de contorno, existen campos máximos finitos (H_S y $-H_S$), más allá de los cuales $\mu(\alpha, \beta) = 0$.

Dado un material magnético, si lo llevamos a la saturación con un campo suficientemente grande y negativo ($-H_S$), todos los operadores del plano de Preisach estarán en el estado -1. Si partiendo de este estado inicial, aumentamos el campo hasta un valor $H_1 > 0$, todos los operadores que tengan $\alpha \leq H_1$ pasaran al estado +1, mientras que el resto seguirá en -1, quedando de esta forma el plano de Preisach dividido en dos zonas. Una de esas zonas la llamaremos $S_+(t)$, en la cual todos los operadores estarán en el estado +1, y la otra $S_-(t)$, donde todos los operadores estarán en el -1. Estas dos zonas están separadas por una línea llamada *línea de estado* $L(t)$ y en su forma más general, dependerá del historial de campo ($H(t)$) que ha sido aplicado sobre el material.³⁰

A partir de esto, podemos decir que el modelo de Preisach caracteriza la magnetización de un sistema mediante la línea de estado ($L(t)$), dependiente del historial de campo,³¹ y la función densidad ($\mu(\alpha, \beta)$), dependiente de las características magnéticas y microscópicas del material en estudio.

Podemos destacar, que este modelo contiene en forma implícita una descripción de las interacciones, ya que está basado en un conjunto de ciclo elementales desplazados del origen. Esto nos permite plantear una formulación alternativa en la cual $\alpha = h_i + h_c$ y $\beta = h_i - h_c$ donde h_i y h_c son los denominados campos de interacción y coercitivo del operador de histéresis.

²⁹ A esta densidad de probabilidad, también se la suele llamar habitualmente *función distribución de Preisach*.

³⁰ En particular, $L(t)$ no guardará información de la forma en que fue aplicado el campo en el tiempo, sino solamente de los valores máximos y mínimos locales por los que halla ido pasando.

³¹ A partir del cual se define el estado en que se encuentra el sistema.

Hasta aquí solo esbozamos algunas de las ideas que sustentan el modelo de Preisach y la terminología utilizada. Sin embargo, como dijimos al inicio de esta sección, esto no pretende ser una exposición demasiado extensa y no desarrollaremos ninguna de las ecuaciones involucradas. Un análisis amplio y riguroso se puede hallar en los libros de Della Torre [112] y Bertotti [113].

En los próximos párrafos mostraremos un método para la obtención experimental de la distribución de Preisach y su interpretación.

FORC

Como vimos recientemente, en el modelo de Preisach, la información del sistema estudiado está contenida en la *función distribución de Preisach* $\mu(\alpha, \beta)$. Una de las formas de acceder a esta distribución es realizar curvas inversas de primer orden (FORC) [116]. Existen dos tipos de FORC, unas denominadas ascendente y otras descendentes. Ambas son totalmente análogas y simétricas en cuanto al estado del que parten y al cual llegan. A continuación describimos el protocolo para la realización de las FORC ascendentes, que fueron las realizadas en este trabajo.

FORC ascendentes: Se parte de un estado de saturación positiva (H_S) y se disminuye el campo en forma continua hasta alcanzar el valor H_a , a partir del cual aumentamos el valor del campo hasta alcanzar de nuevo H_S . La curva de magnetización que va desde H_a hasta H_S se la denomina *curva inversa de primer orden* y al campo H_a , *campo de inversión*.³²

En la figura 3.7 se esquematiza la curva inversa de primer orden ascendente, correspondiente al de campo de inversión H_a . También se muestra el ciclo mayor para facilitar la comprensión del esquema. En esta figura, hay que notar que el valor de magnetización FORC depende del campo aplicado H y del campo de inversión H_a , motivo por el cual se puede expresar como función de ambas variables ($M(H_a, H)$).

La forma en que sigue esta caracterización es midiendo la mayor cantidad posible³³ de curvas FORC para distintos valores de H_a .³⁴ A partir de estos datos experimentales, la distribución FORC se define como la derivada segunda cruzada de los valores de magnetización de las distintas curvas FORC [116], según se muestra en la siguiente ecuación:

$$\rho(H_a, H) = \frac{1}{2M_S} \frac{\partial^2 M(H_a, H)}{\partial H_a \partial H}. \quad (3.32)$$

Es conveniente aclarar que el modelo de Preisach, tanto en su versión original como en las modificadas, es una construcción teórica y no tiene por qué reflejar las características de un sistema real. A diferencia de esto, la distribución FORC, no está basada en suposiciones y no es parte de ningún modelo teórico por sí sola. Simplemente es una transformación bien definida, de

³²Haciendo un paralelismo entre las curvas FORC y el modelo de Preisach, H_a y H son equivalentes a α y β respectivamente.

³³Cuanto mayor es el número de curvas, mayor será el detalle que se logrará en los diagramas FORC. Naturalmente esto va en detrimento de la velocidad, ya que es necesario un mayor tiempo de medición y procesamiento.

³⁴En general los valores de H_a son equiespaciados, aunque podría no ser de esta forma [117].

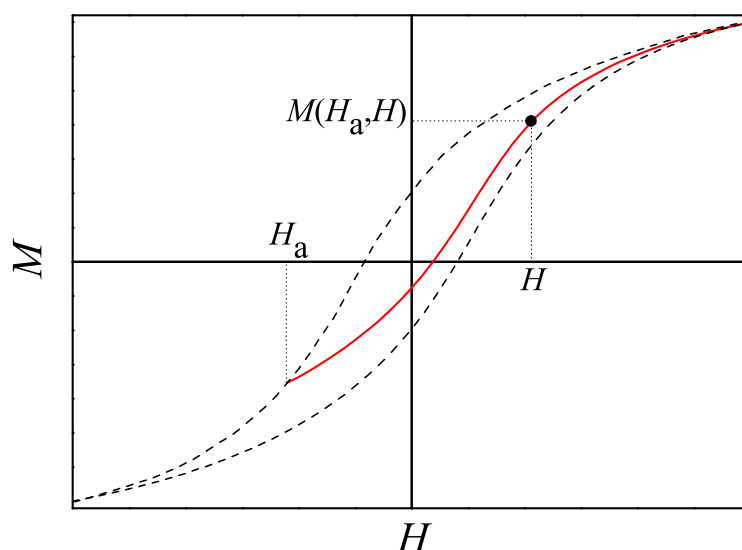


Figura 3.7: Esquema de una *curva inversa de primer orden*. Se indica también el *campo de inversión* H_a y el valor de magnetización para el campo H ($M(H_a, H)$).

un conjunto de curvas inversas de primer orden, dada por la ecuación (3.32). Esta distribución resulta útil en la caracterización y facilita la apreciación visual de las propiedades magnéticas de los materiales estudiados [118]. Para marcar esta diferencia hemos usado la letra griega ρ para representar la distribución FORC (ecuación (3.32)) en lugar de la letra μ utilizada para la distribución de Preisach. Solo en ciertos casos particulares las condiciones experimentales permitirán interpretar la distribución FORC en términos del modelo de Preisach.

Interpretación

En los próximos párrafos, describiremos cualitativamente las características más relevantes para la interpretación física de los diagramas FORC. Al igual que en el modelo de Preisach, es conveniente realizar un cambio de coordenadas y trabajar en términos de los campos h_i y h_c en lugar de H_a y H . Este cambio de coordenadas, equivalente a una rotación de 45° , está dado por $h_i = \frac{H_a + H}{2}$ y $h_c = \frac{H_a - H}{2}$.

Según han mostrado Pike y colaboradores, la distribución FORC de un conjunto de partículas monodominio no interactuantes consiste en un pico prominente centrado en ($h_i = 0$, $h_c > 0$), cuyas curvas de nivel idealmente no deberían manifestar ningún tipo de ensanchamiento en h_i . Sin embargo, los autores obtienen una pequeña dispersión en esta variable, la cual asocian a cuestiones numéricas [118]. En la figura 3.8.a mostramos los resultados obtenidos por Pike y colaboradores de la simulación de un sistema de partículas monodominio magnético no interactuantes y con una distribución lognormal de campos de inversión centrada en 120.³⁵

³⁵Para ser consistentes con los datos de la referencia [118] omitimos las unidades.

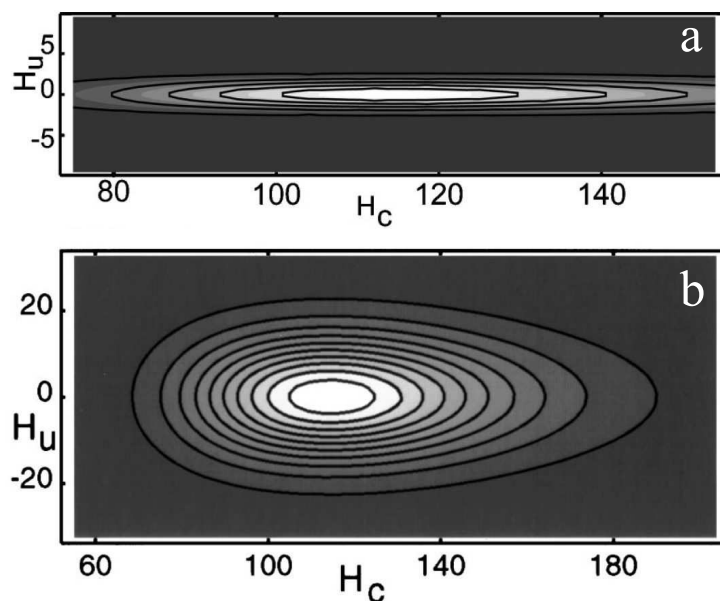


Figura 3.8: Simulaciones de diagramas FORC de partículas monodominio extraídas de la referencia [118]. Los dos casos corresponden a modelos distintos. a) Partículas no interactuantes. b) Partículas interactuantes según se describe en el texto. Notar que los autores utilizan las variables H_u y H_c para designar h_i y h_c respectivamente.

Si al conjunto anterior se le agrega la presencia de interacciones magnéticas, la distribución FORC es más complicada y depende de las características de dichas interacciones. Una situación posible puede estar dada por un campo de interacciones alineado con el campo externo, que sea constante en cada sitio, que varíe aleatoriamente de una partícula a otra y su valor esté dado por una distribución gaussiana centrada en cero. Este tipo de campo de interacción cuyo módulo y signo cambia aleatoriamente de un sitio a otro no es estrictamente un campo dipolar, pero comparte algunas similitudes. Para el mismo ensamble de partículas del caso no interactuantes e incluyendo este tipo de interacciones, Pike y colaboradores obtienen los resultados que mostramos en la figura 3.8.b. Se puede ver que en este caso, producto del campo de interacción aleatorio, la distribución FORC manifiesta un pico que continúa centrado en $h_i = 0$, pero notablemente ensanchado en esta coordenada.

En el mismo trabajo, los autores presentan otra alternativa en la cual las interacciones están representadas por un campo medio proporcional a la magnetización neta de la muestra (kM). Esta situación, a diferencia de la anterior, no produce un ensanchamiento lateral del pico de la distribución. En su lugar lo desplaza respecto del eje $h_i = 0$ y le introduce una pendiente a la elongación de los contornos de los picos rotándolos levemente.³⁶ A partir de estas características, los autores concluyen que mediante el gráfico de la distribución FORC es posible distinguir entre

³⁶Tanto el sentido del corrimiento del eje como el de la pendiente dependen del signo de la interacción.

los efectos de un campo de interacción medio y los de un campo de interacción local que varía aleatoriamente.

Otra característica comúnmente observada, aunque no en nuestro caso, corresponde a una estructura de dos picos, asociados a la existencia de dos mecanismos diferentes en el proceso de magnetización del sistema [119]. Análogamente, cuando la distribución manifiesta varios picos alineados sobre el eje h_c , esto puede ser producto de la existencia de agregados de partículas con diferentes campo de inversión promedio.

3.4. Resonancia magnética

En la sección anterior se describieron algunas de las propiedades estáticas del magnetismo de sistemas FM. En esta sección se describirán las características más relevantes de los modelos usados para analizar las propiedades dinámicas a través de la técnica de resonancia magnética.

El fenómeno de resonancia magnética tiene sus bases en el hecho de que al aplicar campo magnético (H) a un momento magnético (μ), se induce la precesión de este último a una frecuencia angular dada por $\omega = |\gamma H|$. En dicha expresión γ es el denominado factor giromagnético y en su forma más general está dado por:

$$\gamma = \frac{-g \mu_B}{\hbar}, \quad (3.33)$$

donde μ_B es el magnetón de bohr, \hbar es la constante de Planck reducida y g es el denominado *factor g*. El hecho de que γ sea negativo está asociado a que el momento magnético del electrón (cuya carga es negativa) es antiparalelo al momento angular.

Este sistema donde el momento μ precesiona debido a la presencia de H , es capaz de absorber energía a la frecuencia ω . De esta forma si se irradia al sistema con una onda electromagnética correctamente sintonizada, puede observarse la absorción resonante de energía. Esto es lo que normalmente se denomina resonancia magnética y puede tomar distintos nombres y arreglos experimentales, dependiendo del momento magnético que se esté haciendo resonar.

Algunas de las técnicas más comunes de resonancia magnética son la resonancia magnética nuclear (NMR), la resonancia electrónica de espín (ESR) también conocida como resonancia paramagnética electrónica (EPR) y la resonancia ferromagnética (FMR), la cual utilizamos en este trabajo y describiremos a continuación.

En este caso no entraremos en demasiados detalles, ya que sería demasiado extenso, además, estas técnicas están en continuo desarrollo desde hace más de 60 años³⁷ y existe una gran cantidad de textos donde con mayor o menor rigurosidad se pueden encontrar todos sus detalles [88, 121–123].

³⁷Uno de los trabajos que marca el origen de la Resonancia Paramagnética Electrónica se le atribuye a E. Zavoiski en 1945 [120].

A modo de síntesis, la FMR puede ser tratada microscópicamente partiendo de un hamiltoniano de espín que incluya el término Zeeman, interacciones dipolo-dipolo e intercambio, como así también la energía de anisotropía. Sin embargo, se puede mostrar que bajo ciertas aproximaciones menores el tratamiento cuántico deriva en la ecuación de movimiento macroscópica usual, dada por la siguiente expresión:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_T + d, \quad (3.34)$$

donde \mathbf{M} es el vector magnetización, γ el factor giromagnético, d es un término fenomenológico empleado usualmente para incluir los efectos de amortiguamiento y \mathbf{H}_T es el campo total, donde están contenidos los aportes del campo aplicado, el campo desmagnetizante, la anisotropía cristalina y cualquier otra contribución adicional.

Existen diferentes técnicas para resolver la ecuación (3.34), aquí abordaremos la formulación energética de Smit y Beljers [124]. En este caso, adoptando la convención de ángulos mostrados en la figura 3.9, la ecuación de movimiento puede ser reescrita en términos de la energía libre

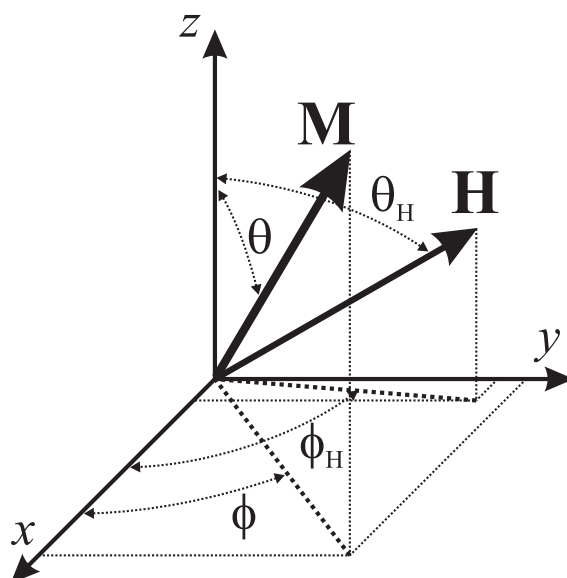


Figura 3.9: Convención adoptada para la denominación de las variables involucradas en la ecuación de Smit y Beljers.

total (F_T) en lugar de los campos efectivos, obteniéndose la siguiente expresión para la condición de resonancia:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M^2 \sin^2 \theta_0} \left(\frac{d^2 F_T}{d\theta^2} \frac{d^2 F_T}{d\phi^2} - \left(\frac{d^2 F_T}{d\theta d\phi} \right)^2 \right), \quad (3.35)$$

donde las derivadas están evaluadas en torno a sus posiciones de equilibrio estático (θ_0, ϕ_0) y $M = |\mathbf{M}|$.

En lo que sigue desarrollaremos un caso particular que será de utilidad en el análisis posterior de los resultados. Consideremos una anisotropía uniaxial K , cuyo eje (\hat{e}_a) ubicaremos en x siguiendo la convención de la figura 3.9, la energía libre del sistema la podemos escribir como:

$$F_T = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H} - K \left(\frac{\hat{e}_a \cdot \mathbf{M}}{M^2} \right)^2. \quad (3.36)$$

Además, sin perder generalidad podemos hacer $\theta_H = \pi/2$, definir el campo efectivo como $H_{\text{eff}} = -2K/M$ y reescribir (3.36) como:

$$F_T = -MH \sin \theta \cos(\phi - \phi_H) + \frac{1}{2} M H_{\text{eff}} \sin^2 \theta \cos^2 \phi, \quad (3.37)$$

Lo próximo es calcular las derivadas segundas respecto de θ y ϕ , evaluarlas en las posiciones de equilibrio, para poder reemplazarlas en la ecuación de Smit y Beljers (3.35), y así obtener:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma} \right)^2 = (H \cos(\phi - \phi_H) - H_{\text{eff}} \cos^2 \phi) (H \cos(\phi - \phi_H) - H_{\text{eff}} \cos(2\phi)). \quad (3.38)$$

Esta ecuación, al igual que las derivadas parciales (las cuales no estamos escribiendo) son totalmente generales para la geometría con la que estamos trabajando y de ellas se derivaran las soluciones de equilibrio (θ_{eq} y ϕ_{eq}) para \mathbf{M} . Sin embargo, es interesante analizar los siguientes dos casos extremos. Por un lado tendremos el caso $\phi_H = 0$ al cual denominaremos \parallel , ya que el eje de anisotropía y el campo son paralelos, y por el otro, el caso $\phi_H = \pi/2$ al cual denominaremos \perp , ya que el eje de anisotropía es ortogonal al campo magnético.

Para estas dos situaciones particulares obtenemos las siguientes soluciones:

$$\begin{aligned} \parallel & \rightarrow \theta_{eq} = \pi/2, \phi_{eq} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\omega}{\gamma} = H - H_{\text{eff}} \quad \forall \quad H \\ \perp & \rightarrow \begin{cases} \theta_{eq} = \pi/2, \phi_{eq} = \pi/2 & \Rightarrow \quad \left(\frac{\omega}{\gamma} \right)^2 = H(H + H_{\text{eff}}) \quad \text{si} \quad H > \frac{2K}{M}; \\ \theta_{eq} = \pi/2, \sin(\phi_{eq}) = \frac{H}{2K/M} & \Rightarrow \quad \left(\frac{\omega}{\gamma} \right)^2 + H^2 = H_{\text{eff}}^2 \quad \text{si} \quad H < \frac{2K}{M}. \end{cases} \end{aligned} \quad (3.39)$$

En los casos en los que experimentalmente se satisfagan estas igualdades estaremos en la condición de resonancia y llamaremos al valor de campo magnético, *campo de resonancia* (H_{res}). En particular para las ecuaciones (3.39) nos referiremos a estos valores de campo como H_{\parallel} y H_{\perp} por razones obvias.

3.5. Litografía electrónica

Con el objetivo de caracterizar las propiedades eléctricas de nanoestructuras individuales se trabajó en colaboración con el grupo del Dr. Hernán Pastoriza del Laboratorio de Bajas Temperaturas (BT) del Centro Atómico Bariloche (CAB). La técnica utilizada fue la de litografía electrónica y a continuación describiremos brevemente los pasos involucrados.

El primer paso es contar con sustratos cuya superficie sea altamente resistiva y posean cuatro contactos conductores eléctricos microscópicos. En particular, hemos utilizado sustratos de silicio nitrurado, algunos de los cuales fueron fabricados en el exterior³⁸ y otros en BT. En la figura 3.10 se muestra una imagen SEM de un conjunto de contactos de Au depositados sobre un sustrato de silicio nitrurado fabricado en BT.

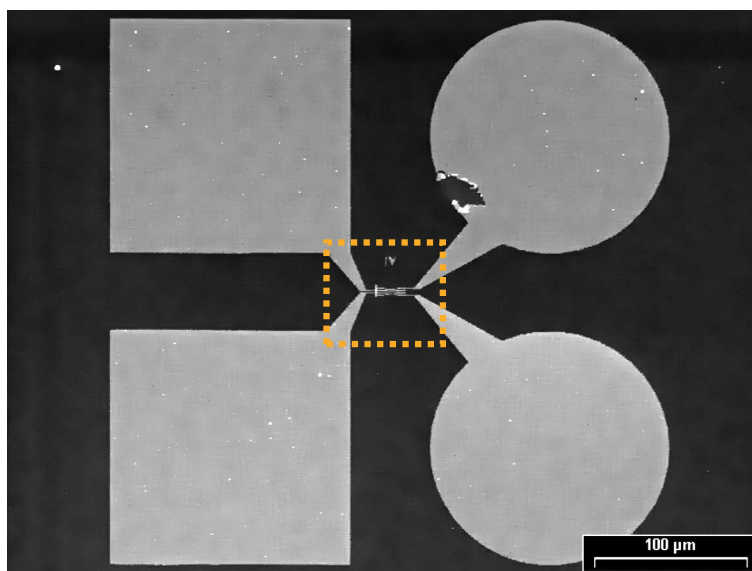


Figura 3.10: Imagen SEM de un juego de contactos eléctricos de Au depositados sobre un sustrato de silicio nitrurado fabricado en el CAB. El recuadro punteado indica la zona donde se debe ubicar el nT.

Una vez que se dispone del sustrato con contactos, el siguiente paso es ubicar una única nanoestructura en la zona marcada con el recuadro en la figura 3.10. Por diversas cuestiones técnicas, debido a que solamente se cuenta con un micromanipulador, las únicas nanoestructuras que fueron posibles manipular fueron las sintetizadas en moldes de 1000 nm.

La técnica que resultó ser más adecuada (de todas las que se probaron) consiste en dispersar nTs³⁹ sobre un segundo sustrato con zonas fácilmente identificables. Luego, bajo un microscopio óptico con un micromanipulador hidráulico provisto de una micropipeta de vidrio se eligen las

³⁸Nanofabrication Research Lab (Bell Labs, Alcatel-Lucent), Estados Unidos de Norte América.

³⁹Generalmente se toma una porción de polvo de nT, se los suspende en alcohol isopropílico y finalmente se arrojan algunas gotas sobre el sustrato.

nanoestructuras que parecen más aptas para realizar las mediciones de resistividad⁴⁰ y se llevan a zonas identificadas del sustrato. Una vez que se separan varios nTs, se observaba en un SEM y se cataloga y caracteriza cada uno de los nTs. En el siguiente paso, nuevamente con el micro-manipulador y el microscopio óptico, se toma uno de los nTs elegidos y se lo lleva finalmente al sustrato con los microcontactos eléctricos. Esta metodología, en dos etapas y usando un sustrato adicional se debe básicamente a dos razones. Por un lado a la imposibilidad de manipular los nTs dentro de la cámara del SEM y por otro lado, el límite en la resolución del microscopio óptico para caracterizar directamente los nTs. Finalmente, con el nT ubicado entre los contactos y con ayuda de un software de diseño asistido por computadora,⁴¹ sobre las imágenes tomadas con el SEM, se diseña la máscara con la forma deseada del depósito de Au que luego establecerá el contacto eléctrico entre el nT y los cuatro microcontactos realizados previamente.

Una vez terminada esta etapa se procede a realizar la litografía, para lo cual primero se depositaba sobre el sustrato (con el nT) una capa de polimetilmetacrilato,⁴² sensible a la radiación electrónica. Para que la capa depositada sea lo más delgada y uniforme posible, la resina se seca con la muestra rotando a 4000 RPM en un equipo denominado *spinner*. Posteriormente se mantiene el sustrato a 180°C durante 5 minutos con el objetivo de recocer la resina. Una vez realizado esto, se introduce la muestra nuevamente en el SEM y se ejecuta el programa de litografía,⁴³ el cual, con la información de la máscara previamente realizada comanda el barrido del haz de electrones del microscopio.

Finalizada esta etapa, se procede al *revelado* (remoción de la resina irradiada con el haz de electrones), dejando expuestas las zonas de interés según el diseño de la máscara.

En la última etapa se realiza un depósito de Au⁴⁴ con el objetivo de establecer el contacto eléctrico entre el nT y los microcontactos. Luego en la etapa conocida como *lift-off* se remueve la totalidad de la resina y el Au depositado sobre ella, quedando solamente en las zonas deseadas.

Como resultado de este proceso, se tienen cuatro contactos eléctricos sobre el nT, dos de los cuales se utilizan para inyectar la corriente y los dos restantes para medir la diferencia de potencial eléctrico. En la figura 3.11 se muestra una imagen SEM de un sustrato con microcontactos luego de haber realizado las etapas anteriormente descritas.

El fondo más oscuro corresponde a la superficie de silicio nitrurado, también se pueden observar en un gris más claro los microcontactos de Au y desde estos hacia la zona central, donde se encuentra el nT, los contactos realizados por litografía electrónica. Generalmente, el resultado obtenido al observar la muestra de cerca es el que se muestra en la imagen SEM de la figura 3.12, donde el nT ya no se encuentra en su lugar.

⁴⁰Hay que aclarar que en el microscopio óptico los nTs más grandes se veían como una pequeña mancha alargada.

⁴¹Design CAD LT 2000

⁴²Resina acrílica conocida como PMMA.

⁴³Nanometer Pattern Generation System (NPGS) de JC Nabity Lithography Systems, USA.

⁴⁴En nuestro caso, resultó más efectiva la técnica de evaporación rotando la muestra. Sin embargo también realizamos muestras usando la técnica de *Sputtering*.

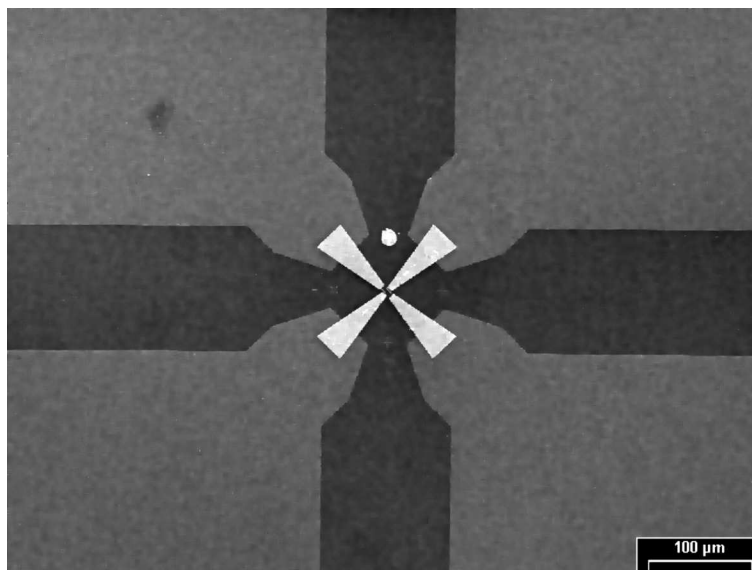


Figura 3.11: Imagen SEM de un sustrato con contactos realizados por litografía electrónica según las etapas descritas en el texto. El fondo más oscuro corresponde a la superficie de silicio nitrurado, en gris más claro los microcontactos de Au y desde estos hacia la zona central, los contactos realizados en la última etapa de litografía.

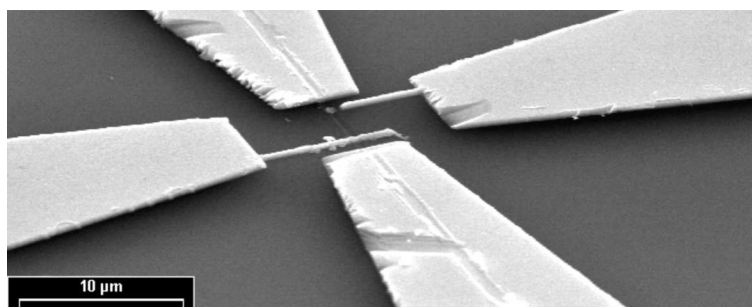


Figura 3.12: Detalle de la zona central de un juego de contactos eléctricos de Au.

Se puede decir que una de las dificultades más importantes que encontramos durante este proceso tiene que ver con el tamaño característico de los nTs. A pesar de ser de dimensiones micrométricas o submicrométricas, el espesor del depósito de Au es varios órdenes de magnitud menor. Esto hace que generalmente se pierda la continuidad del contacto eléctrico en la zona donde el depósito de Au debe pasar de estar sobre el sustrato a estar sobre el nT.

Parte II

Resultados

La ignorancia afirma o niega rotundamente; la ciencia duda.

François Marie Arouet (Voltaire), 1694 - 1778 d. C.

4

Nanoestructuras de $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0,66}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$

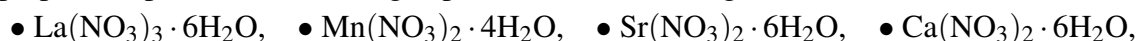
En este capítulo mostraremos los resultados de los estudios que realizamos sobre muestras de $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ (LSMO) y $\text{La}_{0,66}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ (LCMO) nanoestructurado.

Antes de comenzar, debemos comentar que históricamente, la primera serie de nanoestructuras sintetizadas no fue ninguna de estas, sin embargo preferimos describir y analizar inicialmente estos sistemas donde no esté presente el fenómeno de separación de fases (PS) para que resulte más simple, fluida y natural la discusión de los resultados. Por esta razón, en este capítulo nos concentraremos en el estudio de las propiedades magnéticas, haciendo una caracterización morfológica que nos sirva de ayuda en la interpretación de este tipo de propiedades.

En estado masivo, según hemos descrito en la sección 2.3.3, las propiedades eléctricas y magnéticas de ambos compuestos son muy similares. La mayor diferencia desde el punto de vista práctico reside en que para LSMO la temperatura de Curie (T_C) es aproximadamente 360 K, mientras que para LCMO $T_C \approx 270$ K, con lo cual a temperatura ambiente, LSMO se encuentra en el estado ferromagnético metálico (FMM), mientras que LCMO en el paramagnético aislante (PMI) [9, 68]. Teniendo en cuenta esto y existiendo una extensa bibliografía sobre las características y propiedades de estos compuestos en estado masivo, se sintetizaron y estudiaron nanoestructuras de LSMO y LCMO con el objetivo de observar que cambios son introducidos al reducir las dimensiones.

4.1. Síntesis de las nanoestructuras de LSMO y LCMO

El protocolo seguido para sintetizar estas nanoestructuras es el que describimos en la sección 3.1, en la página 26, valiéndonos solamente del método de llenado asistido (LI-A) para introducir la solución en los poros de las membranas. En estos casos, las soluciones de nitratos de partida son preparadas por disolución en agua pura (0,5M)¹ de los siguientes reactivos analíticos:



Una vez pesados los reactivos en relación estequiométrica con las fórmulas $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0,66}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$, utilizando siempre moldes de policarbonato comerciales y siguiendo los pasos descritos anteriormente, se sintetizaron nanoestructuras de LSMO en moldes con poros de 100, 200 600 y 1000 nm de diámetro nominal y de LCMO en moldes con poros de 200 y 1000 nm de diámetro nominal. También se realizó una síntesis de polvo de partículas con la misma solución, pero sin la utilización del molde de policarbonato.

Una vez sintetizadas las muestras fueron caracterizadas con la técnica de difracción de rayos X (DRX) en el Centro Atómico Constituyentes (CAC) por la Dra. A. G. Leyva como mencionamos anteriormente. En todos los casos se obtuvo la estructura perovskita característica de estos compuestos luego del tratamiento térmico durante 10 minutos a 800°C. Por citar alguno de los resultados, podemos decir que para el caso particular de las nanoestructuras de LCMO sintetizadas en moldes con poros de 1000 nm de diámetro nominal, la estructura obtenida corresponde a una celda ortorrómbica (en el grupo espacial $Pnma$) de parámetros de red $a = 0,5421$ nm, $b = 0,7690$ nm y $c = 0,5592$ nm. Más detalles de este estudio se pueden ver en la referencia [78].

En el capítulo 5 le dedicaremos algunos comentarios más a la caracterización estructural, sin embargo podemos adelantar que otra característica destacable de los difractogramas es el gran ancho de los picos, lo cual se debe al pequeño tamaño de los cristales que componen las nanoestructuras. En particular, a medida que el diámetro del poro del molde disminuye, el ancho de los picos aumenta acusando la disminución del tamaño del cristal.

4.2. Morfología de las nanoestructuras de LSMO y LCMO

Una vez que caracterizamos las nanoestructuras por DRX,² y teníamos la certeza de que eran las muestras deseadas, seguimos adelante con los estudios morfológicos. Para ello usamos imágenes de las muestras tomadas en los microscopios (SEM) Philips XL30 con filamento de LaB_6 , Philips 515 con filamento de W y el microscopio (TEM) Philips CM200 con lente objetivo *ultratwin*, voltaje de aceleración de 200 kV y filamento de LaB_6 .³ En el caso particular del TEM, las muestras deben ser dispersadas en un solvente volátil con ayuda de agitación.⁴ Una gota de

¹0,5 molar (0,5M) significa medio mol de fórmula unidad por litro de agua.

²Como dijimos en la sección anterior este estudio fue llevado a cabo en el CAC por la Dra. A. G. Leyva.

³La operación del TEM estuvo a cargo del Dr. H. E. Troiani del CAB.

⁴En nuestro caso, el solvente utilizado fue *isopropanol*.

dicha suspensión se coloca sobre un portamuestra tipo rejilla y se deja evaporar el solvente. En el SEM este procedimiento no era estrictamente necesario, sin embargo, fue útil en los casos en los que se quería tener la muestra dispersada. El portamuestra utilizado en el SEM es completamente distinto y en determinadas ocasiones se realizó un depósito de Au para aumentar la conductividad de la muestra y mejorar así las imágenes.

En la figura 4.1 se muestra una imagen representativa del tipo de nanoestructuras que se obtienen siguiendo este protocolo de síntesis.

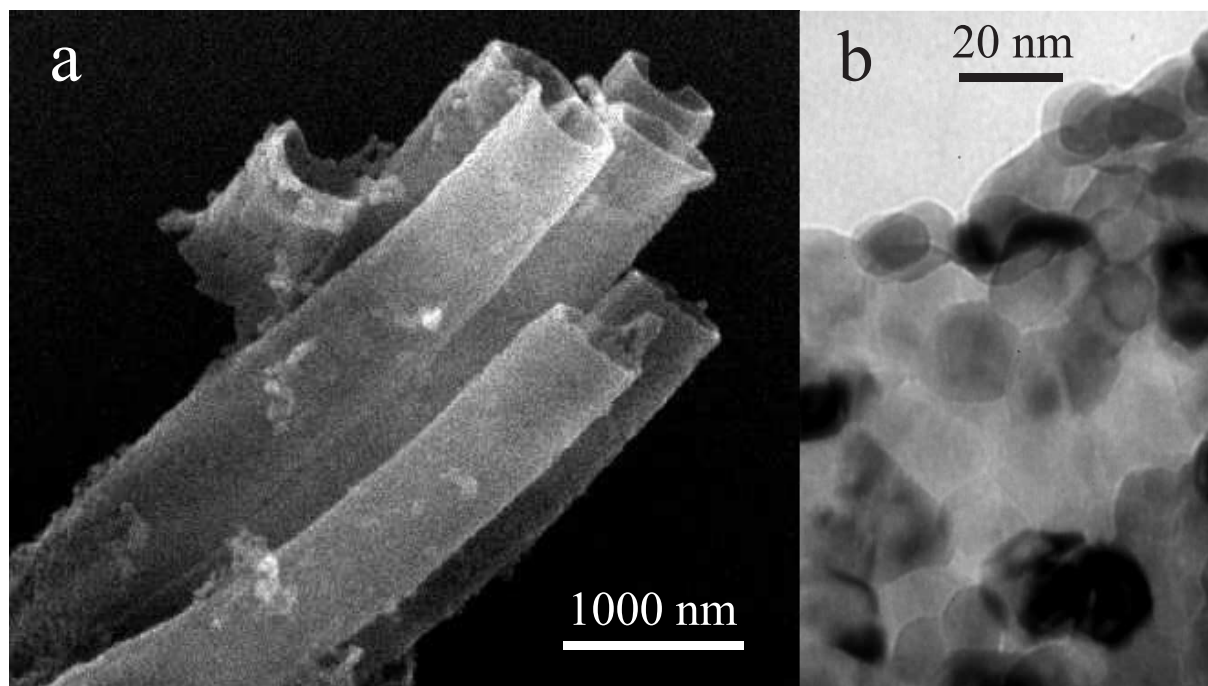


Figura 4.1: (a) Micrografía SEM de nTs de LCMO obtenidos de un molde de policarbonato de 1000 nm de diámetro nominal. (b) Micrografía TEM de una sector de la pared de un nT de LSMO obtenido a partir de un molde de policarbonato de 1000 nm de diámetro nominal, donde se puede apreciar en detalle la estructura granular del mismo.

Lo primero que podemos observar en las micrografías de la figura 4.1 es que las nanoestructuras son tubulares con una estructura subyacente granular, es decir, las paredes de los tubos están formadas por un conglomerado de pequeños granos.

En la figura 4.2 mostramos dos micrografías TEM de un mismo nanotubo (nT) de LSMO sintetizado en un molde de policarbonato con poros de 200 nm de diámetro nominal. El panel de la izquierda corresponde a una imagen de campo claro (a) y se marca especialmente con flechas la pared del nT, en cambio, en el panel derecho (b), la imagen de campo oscuro permite ver que los granos son monocristalinos y no todos tienen la la misma orientación cristalina.

Comparando los productos de las síntesis realizadas en moldes con distinto diámetro observamos que tanto para LSMO como para LCMO, diámetros de poro de aproximadamente 100 nm

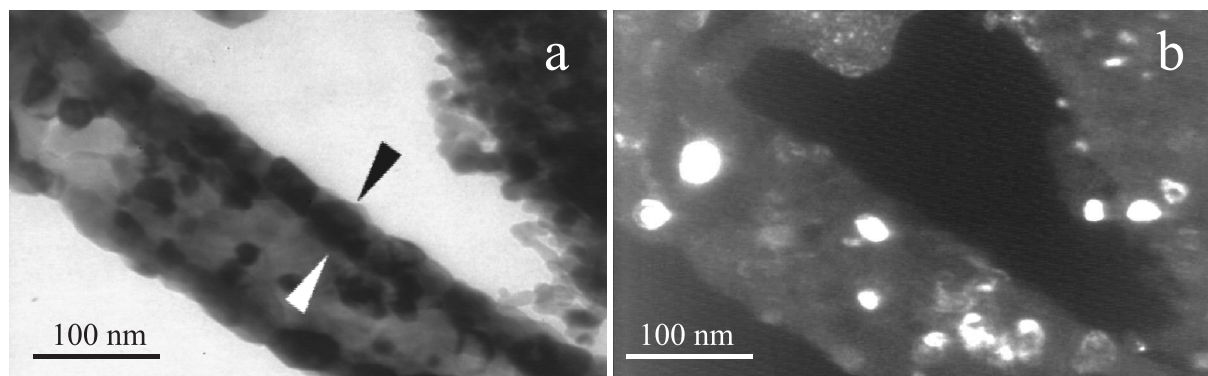


Figura 4.2: Micrografías TEM de campo claro (a) y campo oscuro (b) de un mismo nT de LSMO sintetizadas en un molde de policarbonato con poros de 200 nm de diámetro nominal. En el panel izquierdo se puede observar (señalada entre flechas) la pared del nT. En el panel queda expuesto el carácter cristalino de los granos que forman el nT.

marcan la frontera a partir de la cual obteníamos nanoestructuras macizas o huecas. Por otra parte, los diámetros externos de los nTs resultantes son entre un 20 % y un 30 % menores al diámetro original de los poros debido al proceso de contracción que sufren durante el tratamiento térmico a 800 °C en el horno convencional.

La muestra de LSMO sintetizada en moldes con poros de 100 nm de diámetro nominal, debido a la dispersión que presentan estos en el tamaño de sus poros, observamos tanto nTs como nanohilos (nHs). En todos los casos se obtuvieron diámetros exteriores mayores a 100 nm en las estructuras tubulares y menores para las nanoestructuras macizas. Una situación similar ocurre con el LCMO, a pesar de no haberse realizado muestras en moldes con poros de 100 nm. Observamos en la muestra sintetizada en moldes con poros de 200 nm de diámetro, que los nTs tienen diámetros exteriores del orden de 150 nm y los nHs diámetros menores, o a lo sumo similares, a 100 nm.

En la figura 4.3 mostramos tres micrografías distintas tomadas a partir de una única muestra de nanoestructuras de LCMO sintetizadas en moldes de 200 nm. Allí podemos observar la coexistencia de nTs y nHs de la que acabamos de hablar en el párrafo anterior.

En el panel de la izquierda (a) podemos ver nTs de paredes bien definidas, en cambio ya no es tan claro lo mismo en la micrografía central (b) y por último, en el caso de la derecha (c) solo encontramos nHs. A pesar de esta diferencia morfológica, en todos los casos la estructura cristalina resultó muy similar.

Con el objetivo de no distraer la atención con demasiadas imágenes de TEM o SEM en el cuerpo central de la tesis, mostramos en el apéndice A un compendio con las imágenes más representativas de los distintos sistemas junto a una breve descripción.

A partir de las imágenes TEM disponibles (campo claro y campo oscuro) cuantificamos los siguientes parámetros morfológicos: el diámetro exterior de la nanoestructura, el diámetros de

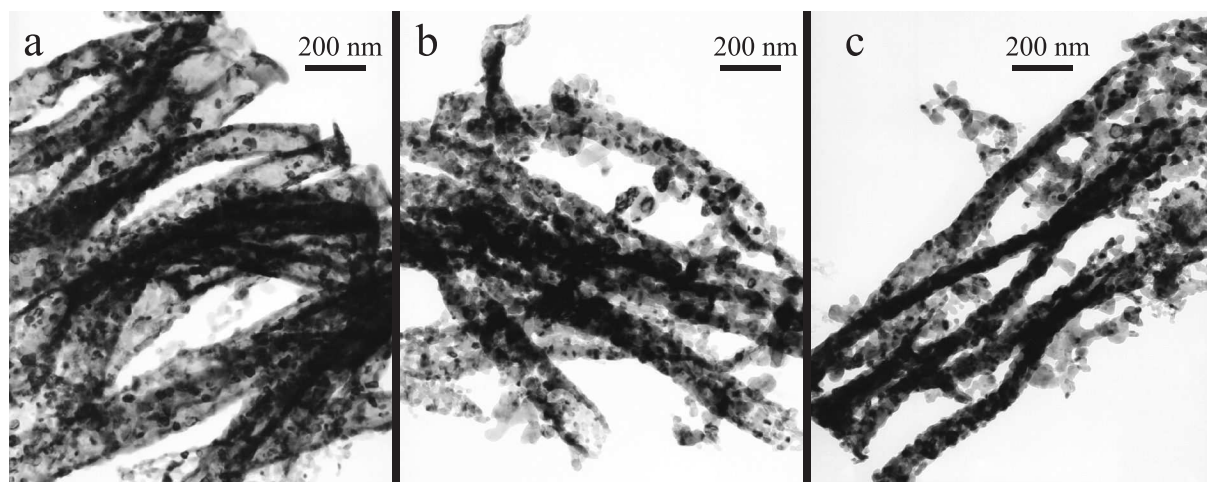


Figura 4.3: Micrografías de campo claro tomadas a partir de una misma muestra de nanoestructuras de LCMO sintetizadas en moldes de 200 nm. De izquierda a derecha se pueden observar nTs de paredes bien definidas (a), nTs con paredes más gruesas y no tan bien definidas (b) y finalmente nHs de diámetro menor (c). En todos los casos se observa una estructura cristalina muy similar.

los granos y en el caso de los nTs el espesor de la pared. Para obtener estos valores hicimos estadística sobre la mayor cantidad posible de mediciones, obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 4.1.

Compuesto →	LSMO						LCMO		
diámetro del poro } →	100 nm	200 nm	600 nm	1000 nm	Polvo		200 nm	1000 nm	Polvo
$\phi_o(\sigma_{\phi_o})$ [nm]	119 (20)	151 (36)	583 (49)	708 (90)	—		133 (20)	734 (110)	—
$w(\sigma_w)$ [nm]	35 (10)	37 (18)	70 (33)	155 (28)	—		31 (7)	73 (8)	—
$d(\sigma_d)$ [nm]	18 (7)	19 (7)	26 (7)	24 (6)	25 (10)		21 (8)	25 (8)	26 (6)

Tabla 4.1: Parámetros morfológicos de las nanoestructuras de LSMO y LCMO de distintos tamaños. ϕ_o es el diámetro exterior de la nanoestructura, σ_{ϕ_o} es la desviación estándar de ϕ_o , w es el espesor de la pared (solo en el caso de los nTs), σ_w es la desviación estándar de w , d es el diámetro del grano cristalino y σ_d es la desviación estándar de d . En las muestras en las que se observó coexistencia de nTs y nHs, se reportan solamente los datos correspondientes a la fracción de nTs.

La metodología utilizada para la medición del tamaño de los granos fue la siguiente. Con un software para realizar análisis de imágenes⁵ medimos las áreas de los granos cristalinos de la mayor cantidad de imágenes posibles, a partir de lo cual calculamos los diámetros suponiendo que los granos eran esféricos.⁶

⁵El software utilizado es el *Scion Image 4.0.3* el cual es de distribución gratuita y se puede encontrar en <http://www.scioncorp.com>.

⁶El diámetro así calculado es un diámetro promedio característico de cada grano.

En la figura 4.4 mostramos un histograma de tamaño de grano para los nTs de LCMO sintetizados en moldes de 1000 nm.

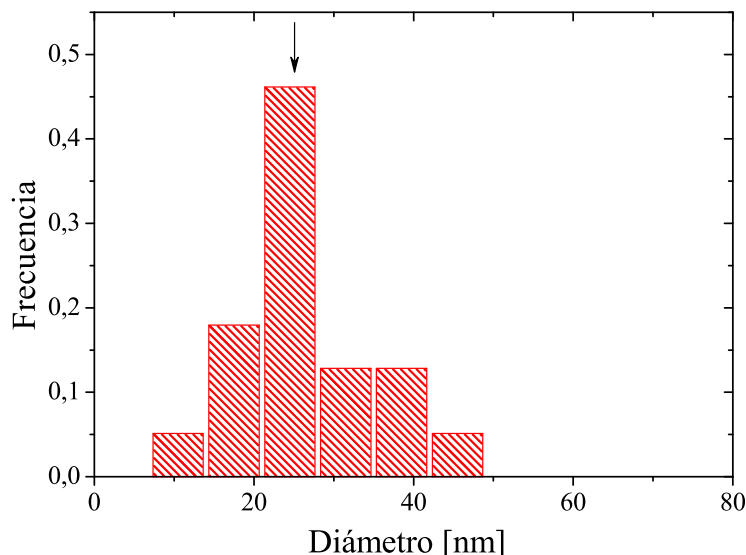


Figura 4.4: Histograma de distribución de diámetros de granos cristalinos para el conjunto de nanotubos de LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm.

En el caso particular del tamaño de los granos, dada la asimetría que presenta la distribución, elegimos reportar en la tabla el valor del máximo de la distribución (correspondiente a la mediana), en cambio para las otras magnitudes reportamos el valor medio. Esta característica no es tan evidente en la figura 4.4, sin embargo está presente en todos los casos, y en particular es evidente en la distribución correspondiente a los nTs de 200 nm de LPCMO que se mostrarán en la sección 5.2.

Al momento de realizar un análisis estadístico como los anteriores para la longitud de las nanoestructuras hay un problema intrínseco de estos sistemas y es la fragilidad de las nanoestructuras. Es muy común encontrar nanoestructuras rotas cuando preparamos una muestra para mirar al microscopio, esto se traduce en una gran dispersión en la longitud, la cual está más asociada a cómo se las manipuló que a la síntesis en sí misma. De todas formas podemos decir que la longitud promedio está entre $6\ \mu\text{m}$ y $8\ \mu\text{m}$ sin importar el método de síntesis que se haya empleado ni el diámetro del poro utilizado. Es válido aclarar que a medida que se disminuye el diámetro del poro de los moldes, es más fácil encontrar una mayor cantidad de nanoestructuras rotas.

Con el TEM, también se realizaron patrones de difracción de electrones como el que se muestra en la figura 4.5. Este tipo de patrón de anillos concéntricos (típico de estructuras policristalinas) sirve para confirmar que los cristales que forman las paredes de las nanoestructuras (figura 4.2) están orientados al azar. Además, la ubicación de los anillos coincide con lo esperado

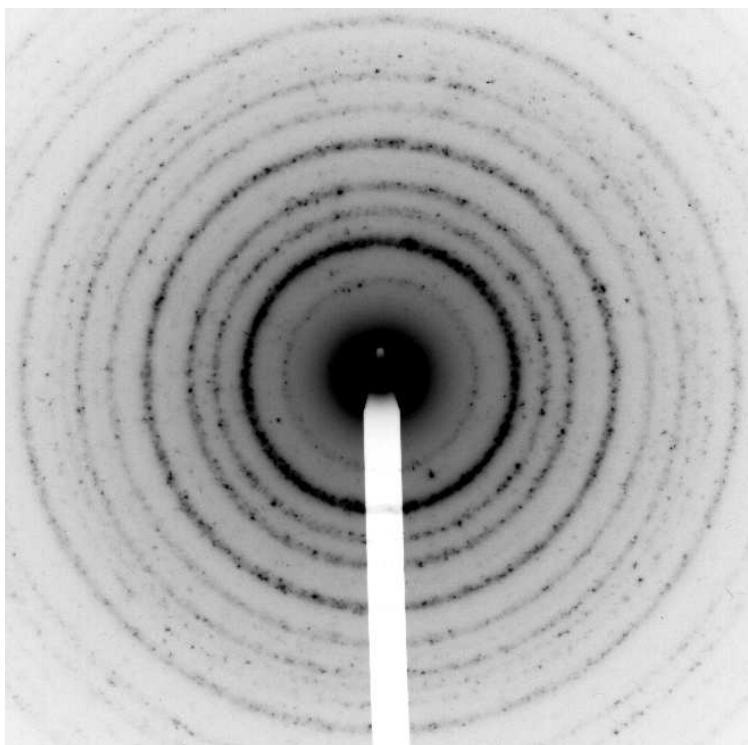


Figura 4.5: Patrón de difracción de electrones de un conjunto de nanotubos. La aparición de anillos en lugar de puntos pone de manifiesto que los granos cristalinos están orientados al azar.

para la estructura cristalina, determinada por DRX en la sección 4.1, sin observarse ninguna fase espuria.

4.3. Magnetización de las nanoestructuras de LSMO y LCMO

Luego de haber realizado un estudio morfológico exhaustivo nos enfocamos en las propiedades magnéticas de estos sistemas. En esta sección mostraremos distintos resultados obtenidos a partir de mediciones realizadas en los siguientes equipos:⁷

- Magnetómetro de muestra vibrante (VSM) con campo magnético de hasta 20 kOe y temperatura en el rango [10 K, 1073 K] ubicado en el laboratorio de Resonancias Magnéticas (CAB-CNEA).
- Magnetómetro SQUID⁸ con campo magnético de hasta 50 kOe y temperatura en el rango [4.2 K, 400 K] ubicado en el laboratorio de Bajas Temperaturas (CAB-CNEA).

⁷Los equipos aquí descritos son comerciales. El VSM es marca LakeShore serie 7300 y ambos SQUIDs son marca Quantum Design modelo MPMS.

⁸*Superconducting Quantum Interference Device.*

- Magnetómetro SQUID de la RN3M⁹ con campo magnético de hasta 70 kOe y temperatura en el rango [4.2 K, 400 K] ubicado en el laboratorio de Bajas Temperaturas (FCEN-UBA).

A partir de los resultados obtenidos observamos que las nanoestructuras de LSMO y LCMO, a bajas temperaturas están en un estado ferromagnético (FM) con temperaturas de transición muy próximas a la de los respectivos compuestos en estado masivo.

4.3.1. Dependencia con la temperatura

En la figura 4.6 mostramos (siguiendo los protocolos descritos en la página 39) las mediciones de magnetización con 100 Oe en función de la temperatura en modo ZFC y FCC. Estos resultados corresponden a nTs de LSMO y LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm de diámetro nominal. Se encuentran indicadas con flechas las temperaturas de transición,¹⁰ las cuales son para LSMO $T_C \approx 340$ K y para LCMO $T_C \approx 255$ K.

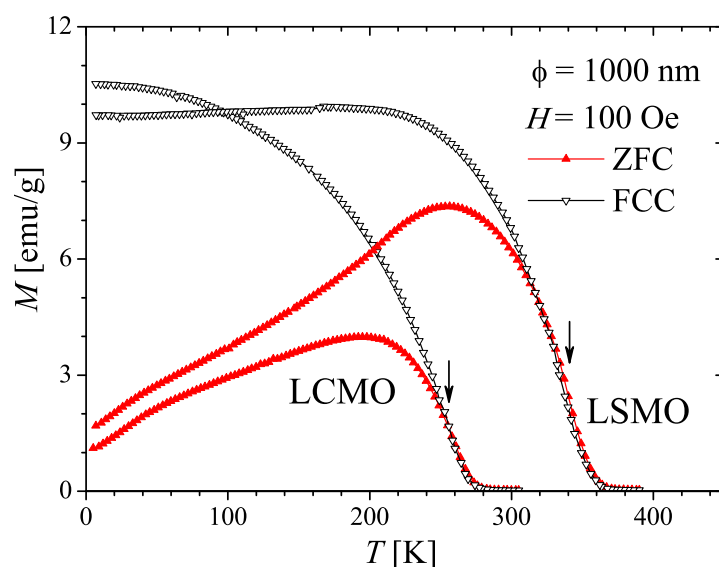


Figura 4.6: Magnetización en modo ZFC y FCC en función de la temperatura para nTs de LSMO y LCMO sintetizados en moldes de policarbonato con poros de 1000 nm de diámetro nominal. En ambos casos campo magnético de la medición fue de 100 Oe. La flechas verticales indican las temperaturas de transición.

Para temperaturas mayores a 360 K, los nTs están en un estado paramagnético (PM). A medida que se disminuye la temperatura, se manifiesta la transición hacia el estado FM mediante

⁹Red Nacional de magnetismo y materiales magnéticos de Argentina.

¹⁰A lo largo de toda la tesis, en lo concerniente a nuestros resultados, definimos la T_C como la temperatura del punto de inflexión de la medición de magnetización en función de temperatura. Con esta definición es usual observar evidencias de la fase FM a temperaturas mayores a la T_C .

un aumento importante en los valores de magnetización para $T < T_C$. En ninguno de los dos compuestos se observó diferencia alguna entre las mediciones FCC y FCW, razón por la cual en la figura incluimos solamente una de ellas. El motivo de que no existan diferencias apreciables entre ambas mediciones se debe a que estos compuestos no presentan PS y por consiguiente a temperaturas menores que T_C , si hemos enfriado con campo magnético aplicado, la totalidad de la muestra se encuentra en estado FM y es indistinto si la medición se realiza aumentando o disminuyendo la temperatura.

También podemos observar la gran diferencia entre las mediciones ZFC y FCC, lo cual está asociado a que en ambos casos el estado alcanzado a baja temperatura es claramente diferente. Cuando enfriamos la muestra sin campo aplicado, el valor neto de magnetización es nulo, ya que todos sus momentos magnéticos se encuentran compensados para minimizar su energía magnetostática. En esta situación, cuando aplicamos el campo de medición (100 Oe para el caso de la figura 4.6) la magnetización aumenta levemente, ya que el campo no es suficiente como para saturar la muestra. Sin embargo, al aumentar la temperatura, promovido por las fluctuaciones térmicas, los momentos magnéticos tienden a orientarse según el campo magnético, haciendo que la magnetización aumente. Esta tendencia se conserva hasta que las fluctuaciones son tan grandes que en promedio el sistema deja de ordenarse observándose una disminución en el valor neto de la magnetización. A diferencia de esto, cuando enfriamos la muestra con campo magnético aplicado (FCC) se logra estabilizar un estado de baja temperatura mucho más ordenado y por consiguiente con una magnetización neta considerablemente mayor.

En la figura 4.7 mostramos las mediciones de los mismos nTs de la figura 4.6, pero en este caso con un campo de medición de 12 kOe. Aquí podemos ver que ambas mediciones (ZFC y FCC) son muy similares, solo se diferencian muy sutilmente para temperaturas menores a 30 K. Esto se debe a que luego de haber enfriado la muestra en el modo ZFC, el campo magnético aplicado es lo suficientemente intenso como para saturar prácticamente por completo a la muestra,¹¹ sin importar cual era la configuración inicial de los momentos magnéticos.

Otro detalle importante es que tanto los nTs de LSMO como los de LCMO alcanzan a baja temperatura el mismo valor de magnetización de saturación por unidad de masa. Teniendo en cuenta que el momento magnético (dado por la relación entre la cantidad iones Mn^{3+} y Mn^{4+}) es el mismo en ambos casos¹² y que la masa molar es también similar ($M_{LSMO} = 224,75$ g/mol y $M_{LCMO} = 208,91$ g/mol), es de esperar que la magnetización de saturación por unidad de masa sea muy parecida. En particular obtenemos $M_S^{LSMO} = 3,67 \mu_B/Mn \simeq 91$ emu/g $\simeq 580$ emu/cm³ y $M_S^{LCMO} = 3,67 \mu_B/Mn \simeq 98$ emu/g $\simeq 590$ emu/cm³ para LSMO y LCMO respectivamente.

¹¹El hecho de que la muestra se encuentre realmente saturada con campos magnéticos de este orden, quedará en evidencia más adelante, cuando mostremos los ciclos de histéresis.

¹²En estos dos casos del total de iones Mn, el 67 % será Mn^{3+} y el 33 % será Mn^{4+} , con lo cual, según se mostró en la sección 2.2, la magnetización de saturación teórica a $T = 0$ K es de $3,66 \frac{\mu_B}{Mn}$

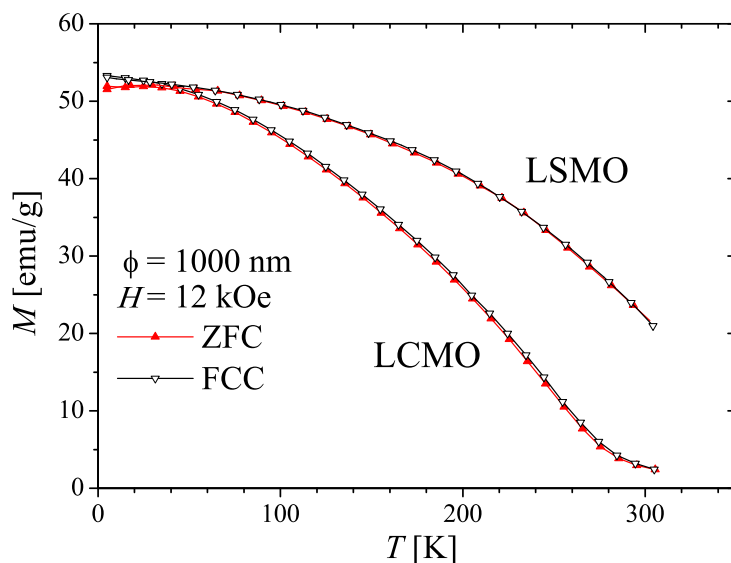


Figura 4.7: Magnetización en modo ZFC y FCC en función de la temperatura para nTs de LSMO y LCMO sintetizados en moldes de policarbonato con poros de 1000 nm de diámetro nominal. En ambos casos el campo magnético de la medición es 12 kOe.

Monodominios magnéticos

Hasta aquí mostramos que las nanoestructuras de LSMO y LCMO son granulares y FMs. En compuestos con estas características, es determinante estimar el tamaño de los monodominios magnéticos, ya que la interpretación y comprensión de los resultados dependerá de ello.

Según mostramos en la sección 3.3.1 en la página 37, a partir de distintas magnitudes medidas y usando una aproximación de campo medio, podemos estimar el diámetro crítico de monodominio magnético (D_s) a partir de la ecuación (3.17). Para ello usamos un valor de T_C de 300 K, un parámetro de red de 4 \AA , un valor promedio de $S = 1,66$ para el espín del carozo magnético, un $z = 6$ como número de primeros vecinos y una magnetización de saturación teórica a $T = 0 \text{ K}$ de $M_s = 585 \text{ emu/cm}^3$. Sin embargo aún es necesario contar con un valor de constante de anisotropía uniaxial (K) para poder estimar D_s .

En monocristales de LSMO, el valor reportado para la constante de anisotropía magnetocristalina es de $1,8 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ para la [125]. En nuestro caso particular, a partir de las imágenes de TEM (como la de las figuras 4.1, 4.2, o las mostradas en el apéndice A), medimos los radios mayores y menores de los granos cerámicos y estimamos la relación de aspecto en aproximadamente 1,5. A partir de esto, estimamos la constante de anisotropía de forma (K_s) de un elipsoide de revolución alargado¹³ con esa misma relación de aspecto.¹⁴ En este caso, el resultado que

¹³Este tipo de elipsoides de revolución es comúnmente llamado en inglés *prolate*.

¹⁴Para un elipsoide achatado (*oblate*) los resultados son similares. $K_s = 3,6 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$.

obtuvimos fue $K_S = 3,2 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ [89]. Esta contribución a la anisotropía debería ser dominante, frente al aporte cristalino, en la anisotropía total del sistema, lo cual, como veremos en la sección 4.3.5 es consistente con los resultados de resonancia ferromagnética (FMR).

Combinando el valor estimado de K_S con los de T_C , a , S , z y M_S citados anteriormente, obtenemos un D_s de 30 nm. Este resultado sugiere que los granos de 20-30 nm que constituyen la paredes de los nTs son monodominios magnéticos.

Evidencia directa e indirecta de la Capa magnéticamente muerta

Con lo mostrado hasta ahora es clara la imagen de que las nanoestructuras estudiadas consisten en un arreglo tubular (o cilíndrico) de granos cristalinos monodominios. En los próximos párrafos le vamos agregar a esta imagen un ingrediente más. Este nuevo ingrediente surge de comparar el valor de magnetización de saturación de las nanoestructuras con el del compuesto en estado masivo.

Teniendo en cuenta las masas molares del LSMO y del LCMO obtuvimos, en la página 67, que las magnetizaciones de saturación teóricas a $T = 0 \text{ K}$ son $M_S^{\text{LSMO}} \simeq 91 \text{ emu/g}$ para LSMO y $M_S^{\text{LCMO}} \simeq 98 \text{ emu/g}$ para LCMO. Con esto en mente, volviendo sobre los resultados de la figura 4.7 podemos observar que el valor de magnetización que alcanzan a baja temperatura los nTs de LSMO (53 emu/g) y LCMO (53,3 emu/g) es del orden de la mitad de lo que se espera para dichos compuestos en estado masivo. En ambos casos, como ya dijimos no está presente la PS y a temperaturas menores a la T_C ambos compuestos son totalmente FMs. Por otro lado, el hecho de que en ambos casos las temperaturas de transición sean tan próximas a la del respectivo compuesto en estado masivo, nos indica que la estequiometría de los nTs es la indicada, con lo cual podemos inferir en cuanto a magnetización se refiere, que parte de la muestra está aportando al valor de saturación tal cual lo hace el compuesto masivo, y otra parte de la muestra no lo está haciendo. Este fenómeno no es novedoso, sino que se lo conoce desde hace tiempo y está asociado al gran número de átomos que forman parte de la *superficie* en relación a los que están en el seno de las partículas [126]. Teniendo en cuenta esto es que por diversos motivos (diferencia en la coordinación de los átomos de Mn, no estequiometría de los átomos de O e incluso la localización de defectos), en esta región de las partículas no logran desarrollarse las propiedades eléctricas y magnéticas como en el compuesto masivo, lo cual sí sucede en el interior. En forma general, la proporción de un grano que forma parte de su *superficie* depende entre otras cosas del tipo de compuesto y del método de síntesis. Esta capa superficial mas allá de las dimensiones concretas, dependiendo del diámetro de los granos, puede involucrar una fracción muy importante del volumen de la muestra.

Nos podemos hacer una imagen simplificada si pensamos en que cada uno de los granos que componen las nanoestructuras está constituido, como se indica en la figura 4.8, por una zona interior cuyas propiedades son las mismas que las del compuesto en estado masivo, rodeada por una capa cuyas propiedades están afectadas por la cercanía al borde del grano.

Para poder estimar el espesor de esta capa superficial supondremos que el volumen interior, dado que posee las mismas características del material masivo, logra alcanzar el valor de magnetización de saturación (M_S), en cambio la capa exterior debido a la mayor cantidad de defectos cristalinos, vacancias de oxígeno, etc. estará en un estado magnéticamente desordenado y por simplicidad supondremos que tiene magnetización nula. Por esta razón, de acá en adelante a esta delgada capa superficial la denominaremos capa magnéticamente muerta (MDL).

El volumen total del grano esquematizado en la figura 4.8 está dado por:

$$V_T = \frac{4}{3}\pi R^3, \quad (4.1)$$

sin embargo, el volumen de la fracción que aportará a la magnetización de la muestra está dado por:

$$V_C = \frac{4}{3}\pi (R-r)^3 = \frac{4}{3}\pi R^3 \left(\frac{R-r}{R}\right)^3 = V_T \left(1 - \frac{r}{R}\right)^3, \quad (4.2)$$

En esta expresión se puede ver que dado un espesor constante de la MDL, el volumen que aporta a la magnetización disminuye a medida que disminuye el tamaño de los granos.¹⁵ A partir de lo cual es evidente que el efecto de la superficie se torna mucho más importante a medida que se disminuye el tamaño de las partículas.

Finalmente, podemos reescribir el espesor de la MDL en función de la magnetización total de la muestra (M_T), la M_S y el radio de los granos (R) como:

$$r = R \left[1 - \sqrt[3]{\frac{M_T}{M_S}} \right], \quad (4.3)$$

A partir de esto, con los valores de la tabla 4.1, los de M_S teóricos de la página 67 y los valores de M_S medidos, podemos estimar el espesor de la MDL. En particular, para los nTs de LSMO y LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm de diámetro, cuyos valores de M_S se pueden ver en la figura 4.7 obtenemos valores de 2,0 nm y 2,3 nm respectivamente. Hay que agregar a lo mencionado, que si realizamos cuidadosamente la propagación de las incertezas

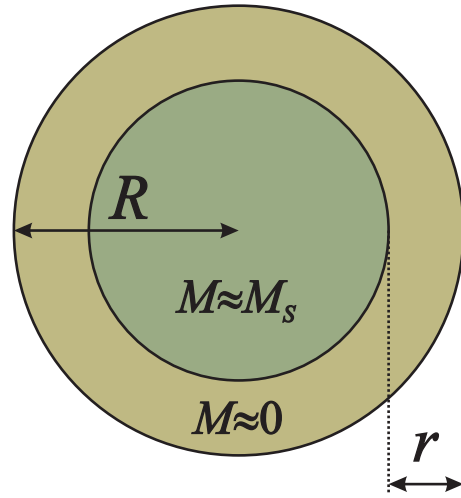


Figura 4.8: Esquema de la capa magnéticamente muerta de un grano

¹⁵Notar que $R > r$.

involucradas en las variables de la ecuación (4.3) obtenemos en general para los distintos casos una incerteza de 0,6 nm y 0,8 nm para LSMO y LCMO respectivamente.

Este valor es similar al reportado por otros autores en distintos sistemas, ya sean nanopartículas (nPs) de composiciones similares [59, 60, 94, 95], películas delgadas [127] o cerámicos con tamaño de grano pequeño [18, 58]. Tenemos que tener en cuenta, que la existencia de esta capa superficial afecta tanto las propiedades magnéticas como las eléctricas [17, 56].

En este contexto en el cual estamos discutiendo la existencia y características de la MDL, es interesante, no sólo mostrar los efectos que produce sobre las propiedades magnéticas, sino también evidencias directas obtenidas a través de microscopía TEM de alta resolución. Para ello nos enfocamos en observar la superficie de los granos que constituyen las nanoestructuras. En la figura 4.9 mostramos tres micrografías de granos de nTs de LCMO.

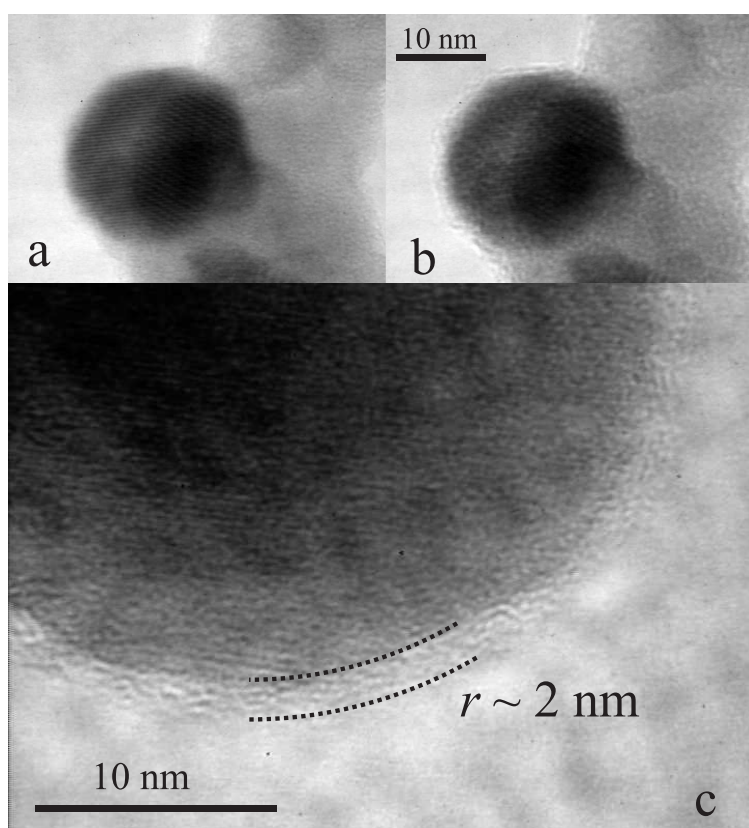


Figura 4.9: Micrografías TEM de alta resolución de los granos que forman las nanoestructuras de LCMO. En los paneles superiores (a y b) se muestra, para un mismo grano, la estructura interna cristalina (a) y la zona periférica amorfa. En el panel inferior (c) mostramos en detalle un grano donde, a modo de guía visual, indicamos con líneas punteadas la región amorfa asociada a la MDL, en este caso de aproximadamente 2 nm.

En los paneles superiores (a y b) se muestran dos imágenes de un mismo grano, donde al variar levemente el foco, se puede pasar de observar nítidamente la estructura cristalina interna,

a observar la zona periférica del grano recubierta por el material en estado amorfo. En el panel inferior (c) indicamos con líneas punteadas en la zona superficial del granos, la capa amorfa asociada a la MDL.

Esta imagen manifiesta en forma directa evidencias de la existencia de una superficie estructuralmente desordenada cuyo espesor es muy parecido al calculado a partir de las propiedades magnéticas. Debemos notar, que al estudiar las propiedades magnéticas, estamos viendo un promedio sobre una gran cantidad de nTs, los cuales a su vez están compuestos por una gran cantidad de granos, mientras que con el TEM estamos realizando un estudio altamente localizado.

También es útil destacar, que en las muestras de LSMO, cuyas imágenes mostramos en el apéndice A, la situación es similar pero no idéntica. Por un lado observamos gran cantidad de granos con una capa amorfa de dimensiones y características similares a la observada en las muestras de LCMO. Por otro lado, una cantidad también importante de granos donde esta capa amorfa no está presente o es a lo sumo de unas pocas celdas unidad. Con respecto a este último caso, tenemos que aclarar que a pesar de no observar diferencias estructurales importantes en la periferia de ciertos granos, esto no descarta la existencia de una MDL. Para romper el orden magnético de largo alcance es suficiente un cambio abrupto en la coordinación o los ángulos de enlace entre los iones magnéticos. Estas características estarán fuertemente afectadas para los iones que se encuentren próximos a la superficie, y por consiguiente sus propiedades magnéticas también se encontrarán seriamente alteradas.

Esta diferencia estructural entre las nanoestructuras de LSMO y LCMO, probablemente sea una de las responsables por las diferencias en las propiedades magnéticas.

Nanoestructuras de distintos diámetros

Volviendo a las mediciones de magnetización en función de temperatura, en las figuras 4.10 y 4.11 mostramos los resultados obtenidos con un campo de 100 Oe, en modo ZFC y FCC, para las nanoestructuras de LSMO y LCMO sintetizadas en moldes con poros de distinto tamaño.

En la figura 4.10 podemos ver que el valor que adopta la magnetización es muy similar, tanto en las mediciones ZFC como las FCC. La única respuesta diferente corresponde a la muestra sintetizada en poros de 200 nm, sobre lo cual volveremos en los próximos párrafos. También podemos ver que las temperaturas de la transición FM son las mismas en todos los casos.

Con respecto a las muestras de LCMO, en la figura 4.11, podemos ver que la temperatura de transición de las nanoestructuras son las mismas ($T_C \approx 255$ K), mientras que en el caso del polvo de nPs es sensiblemente menor ($T_C \approx 245$ K). Este fenómeno ya observado desde los primeros estudios en manganitas granulares [17, 94] ha sido motivo de gran interés en cuanto a sus orígenes físicos. Sin entrar en demasiados detalles, podemos destacar que los distintos factores que entran en juego están asociados principalmente a la superficie de los granos. La acumulación de tensiones, defectos e incluso el aumento en las vacancias de oxígeno son los responsables de estos *efectos de borde de grano* [59, 128, 129]. Inclusive, en la actualidad existen

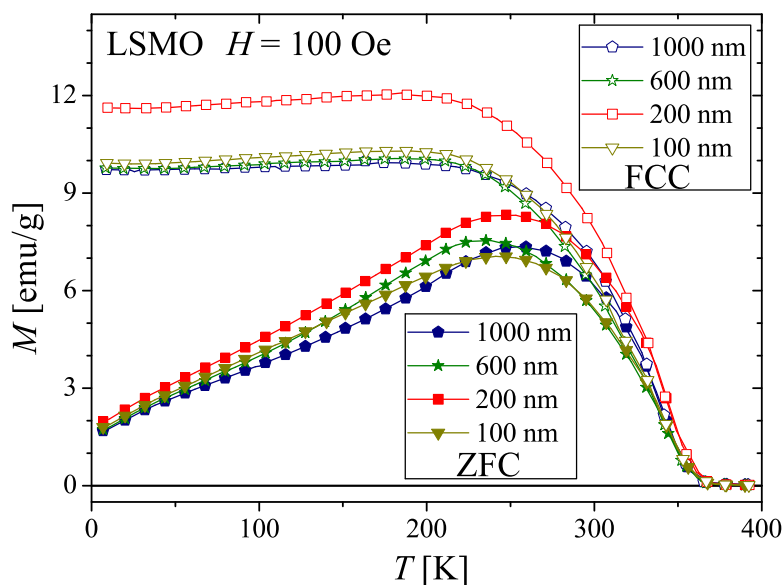


Figura 4.10: Magnetización en modo ZFC y FCC en función de la temperatura para nanoestructuras de LSMO sintetizados en moldes con poros de distintos diámetros. En todos los casos el campo magnético de la medición fue de 100 Oe.

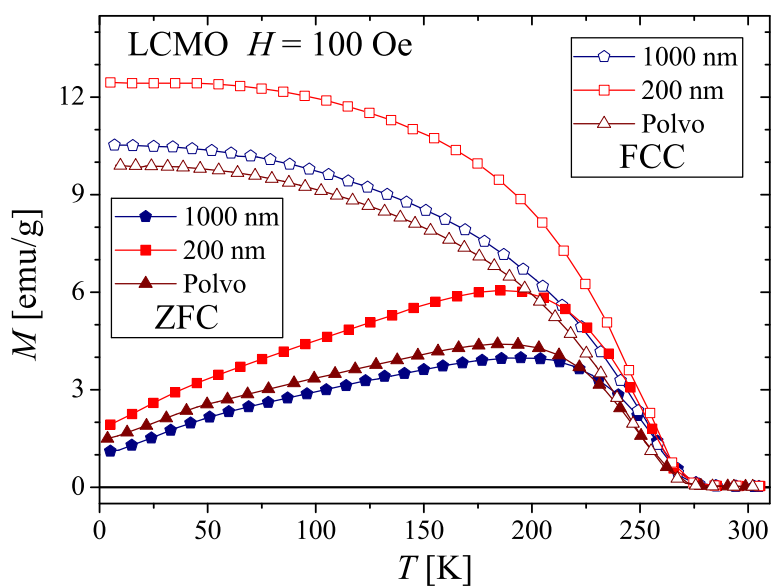


Figura 4.11: Magnetización en modo ZFC y FCC en función de la temperatura para nanoestructuras de distintos diámetros y polvo de LCMO. En todos los casos el campo magnético de la medición fue de 100 Oe.

distintas evidencias experimentales que plantean una situación más compleja aún, en la cual la capa superficial de los granos posee una estructura compuesta donde coexisten regiones con distinto tipo de orden magnético o incluso sin orden aparente [58].

Volviendo a los valores de magnetización a baja temperatura de la figura 4.11, y teniendo en cuenta que los tamaños de grano de todas las muestras son similares, podemos profundizar el análisis haciendo el siguiente razonamiento. Dado que en las mediciones (ZFC y FCC) la respuesta del polvo de LCMO es similar a la de la muestra de nTs sintetizados en moldes con poros de 1000 nm, la forma tubular no está afectando fuertemente las propiedades magnéticas del material. Más adelante veremos que esta afirmación no es del todo cierta, sin embargo, teniendo en mente que los nTs consisten en un arreglo particular de granos nanométricos de tamaño muy similar al del polvo, estos resultados nos llevan a pensar que, el efecto de la MDL sobre la magnetización es dominante frente a la estructuración en forma tubular o cilíndrica.

Más allá de lo que acabamos de decir con respecto a la muestra de polvo de nPs, podemos ver que la respuesta de los nTs sintetizados en moldes con poros de 200 nm (tanto para LCMO como para LSMO) es mayor. Este resultado es anómalo, ya que según los tamaños de grano reportados en la tabla 4.1, y dado que la magnetización es proporcional al volumen, es de esperar que los nTs sintetizados en moldes con poros de 200 nm presenten valores de magnetización menores que los sintetizados en moldes con poros de 1000 nm. Sin embargo, teniendo en cuenta la gran dispersión en los tamaños de grano, esta diferencia podría no ser significativa. Más aún, si prestamos atención a los resultados de los nTs sintetizados en moldes con poros de 100 nm, podemos ver que los valores de magnetización son similares a los de 1000 nm y 600 nm, a pesar de la diferencia de tamaños.

Una explicación posible sería atribuirle este hecho a una diferencia entre la masa real de la muestra y la que utilizamos para normalizar la medición. Para todas las muestras medidas la masa es de aproximadamente 1 mg, con lo cual una diferencia de 0,2 mg explicaría los efectos observados. Sin embargo debemos agregar que esta diferencia es un orden de magnitud mayor que la sensibilidad de la balanza utilizada, y además es llamativo que tanto para los nTs de LSMO como para los de LCMO este fenómeno se observa en las muestras sintetizadas en moldes con poros de 200 nm.¹⁶

Otra explicación posible surgiría de asociar este efecto a alguna característica intrínseca surgida durante el proceso de síntesis de las muestras realizadas en poros de 200 nm. En este sentido, debemos tener en cuenta que el campo magnético de las mediciones de las figuras 4.10 y 4.11 no es suficiente para saturar a las muestras, y por lo tanto, pequeñas diferencias en la microestructura podrían representar diferencias importantes en la magnetización. Por este motivo realizamos mediciones con $H = 12$ kOe, el cual es lo suficientemente elevado como para saturar a las muestras. Los resultados de esas mediciones (no mostrados aquí) determinaron que la tendencia

¹⁶Tanto la medición de la masa como la de magnetización de los nTs sintetizados en moldes con poros de 200 nm fueron realizadas con más de un mes de diferencia. Además el resto de las muestras fueron estudiadas simultáneamente, con lo cual no es posible que este fenómeno se deba a un error sistemático.

observada con 100 Oe se mantiene cuando las muestras se encuentran saturadas, alcanzando una diferencia relativa de aproximadamente el 11 % entre las nanoestructuras de 1000 nm y 200 nm. A continuación, normalizamos estas mediciones por el valor que alcanzan a baja temperatura, y observamos que dentro de las incertezas todas se superponen en una única curva. Esto nos demuestra que la diferencia entre los distintos casos reside en cuanta es la masa que contribuye a la magnetización neta de la muestra y no en que estén cambiando sus propiedades físicas.

Haciendo un estudio exhaustivo de las micrografías de estas muestras, no encontramos evidencias concretas que puedan explicar esta diferencia en términos morfológicos. De todas formas, una pequeña disminución en el espesor promedio de la MDL explicaría los resultados. Por ejemplo, para los nTs de LCMO sintetizadas en moldes con poros de 200 nm una MDL de 1,6 nm explicaría perfectamente los resultados de esta muestra. Un razonamiento análogo nos llevaría a la conclusión de que en el caso del polvo, la MDL sería sensiblemente mayor, ya que en este caso los valores de magnetización son menores. De todas formas, para poder estudiar este fenómeno con más detalle habría que sintetizar mayor cantidad de muestras en moldes con poros de 200 nm de diámetro nominal y otros valores similares.

4.3.2. Dependencia con el campo magnético y parámetros relacionados

La dependencia que manifiestan estas nanoestructuras con el campo magnético es la esperada para un material FM, tal cual se muestra esquemáticamente en la figura 3.4 de la sección 3.3.2 en la página 40. En particular, en la figura 4.12 mostramos ciclos de histéresis correspondientes a nTs de LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm de diámetro nominal. En el

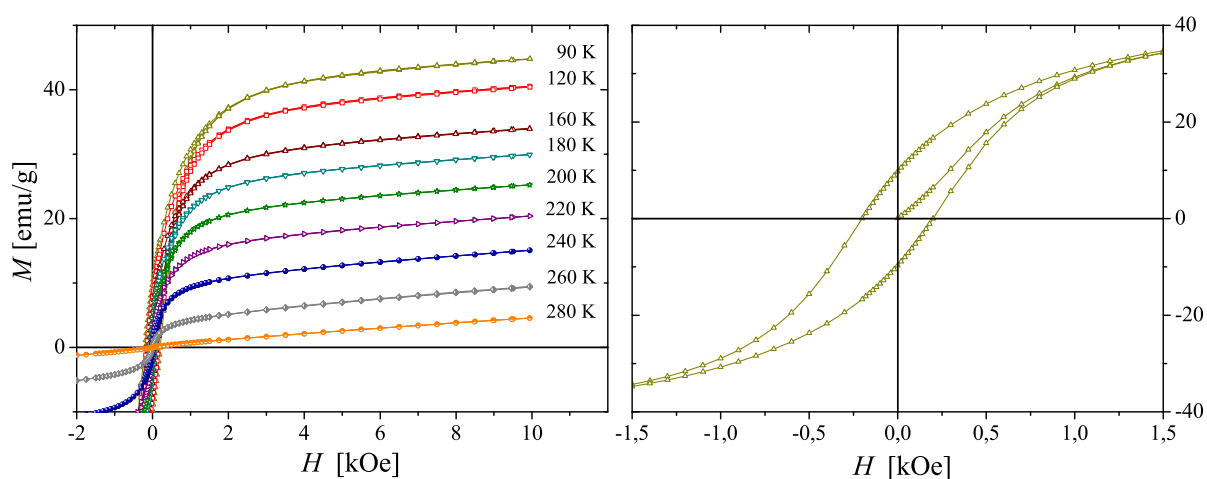


Figura 4.12: En el panel izquierdo se muestran los valores de la magnetización en función del campo magnético para nTs de LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm de diámetro nominal. La temperatura de medición se detalla al lado de cada ciclo. En el panel derecho se muestra en detalle el ciclo realizado a 90 K.

panel izquierdo presentamos mediciones realizadas a distintas temperaturas y en el panel derecho la región de bajos campos del ciclo realizado a 90 K. El comportamiento que observamos a temperaturas menores a 90 K conserva la misma dependencia.

Más allá de los valores de cada medición en particular, todos los ciclos tienen características comunes. Para temperaturas mayores a la T_C la dependencia de la magnetización es lineal con el campo magnético, y la susceptibilidad disminuye en forma inversamente proporcional a la temperatura, siguiendo una ley del tipo Curie-Weiss [89]. Para temperaturas menores a T_C , partiendo del estado virgen, a medida que incrementamos el campo magnético la magnetización aumenta. Este aumento, en un principio es abrupto y luego para campos de entre 1 y 3 kOe (dependiendo de la temperatura y la muestra en cuestión) se estabiliza en un valor constante. Efectos similares a estos han sido observados en distintos sistemas de nanopartículas [126] y son asociados a la MDL. En nuestro caso, una característica llamativa de los ciclos de histéresis, es que la pendiente de altos campos prácticamente no depende del campo ni de la temperatura. En la figura 4.12, vemos este efecto, común a todas las muestras, para $T \lesssim 250$ K y $H \gtrsim 3$ kOe.

Es útil referirnos a esta magnitud como la susceptibilidad de alto campo (χ_{HF}), la cual se define como la pendiente del ciclo de histéresis en algún valor alto de campo magnético (H_*),¹⁷ y la podemos escribir como:

$$\chi_{HF} = \left. \frac{dM}{dH} \right|_{H_*, T} \quad (4.4)$$

En todos los casos estudiados en esta tesis, para $T \lesssim T_C$ la χ_{HF} es constante para campos de entre 3 kOe y 10 kOe e independiente de la temperatura. En particular sabemos que para todas las muestras de LCMO, los valores de χ_{HF} son similares entre sí y se encuentran alrededor de $0,55 \pm 0,10 \frac{\text{emu}}{\text{g.kOe}}$, mientras que para las muestras de LSMO los valores de χ_{HF} son menores. Dentro de este último grupo de nanoestructuras, para muestras sintetizadas en moldes con poros de distinto diámetro observamos diferencias en los valores de χ_{HF} sin ningún tipo de tendencia. Los nTs sintetizados en moldes con poros de 1000 nm tienen los valores más altos ($\chi_{HF} \simeq 0,35 \pm 0,10 \frac{\text{emu}}{\text{g.kOe}}$), las nanoestructuras sintetizadas en poros de 100 nm tienen los valores más pequeños ($\chi_{HF} \simeq 0,15 \pm 0,10 \frac{\text{emu}}{\text{g.kOe}}$), y las de 200, 600 y el polvo de nPs valores sutilmente mayores a los de 100 nm ($\chi_{HF} \simeq 0,2 \pm 0,1 \frac{\text{emu}}{\text{g.kOe}}$).

Los orígenes de esta contribución pueden ser de distintos tipos. La ausencia de una tendencia asociada al diámetro de las nanoestructuras o el tamaño de los granos, deja abierta la posibilidad de que la χ_{HF} esté ligada a características morfológicas intrínsecas a cada muestra. Esto nos hace pensar directamente en la MDL como responsable de esta contribución, ya que la fracción de material que la constituye no aporta a la magnetización de la misma forma que lo hacen los carozos de las partículas, pudiendo variar de una muestra a otra.

¹⁷Cuánto significa en valor absoluto *alto campo* dependerá del sistema estudiado. En este caso, podemos ver que para 3 kOe $\lesssim H \lesssim 10$ kOe la χ_{HF} es constante.

Distintas razones nos llevan a suponer que la respuesta magnética de la χ_{HF} puede estar fuertemente influenciada por interacciones antiferromagnéticas (AFM). Como primer punto, en el estado ordenado, la susceptibilidad de los materiales AFM en general no presentan una dependencia muy marcada con la temperatura [88, 89].¹⁸ Otro motivo es que en la MDL, producto de la distorsión estructural, ciertos enlaces vean favorecidos localmente un ordenamiento AFM debido al predominio del superintercambio (SE) frente al doble intercambio (DE) [5].

A partir de esto, podemos plantear una situación que permite explicar la respuesta observada. Bajo la hipótesis de que la χ_{HF} está dada por la componente perpendicular de una susceptibilidad AFM, podemos estimar la magnitud de los momentos magnéticos involucrados.

Tomando por ejemplo los resultados de las nanoestructuras de LCMO $\chi_{HF} \simeq 0,55 \pm 0,10 \frac{\text{emu}}{\text{g.kOe}}$, lo primero que hay que hacer es corregir este valor, dado que la cantidad de masa que está aportando a esta susceptibilidad (la que constituye la MDL) es aproximadamente la mitad de la masa total de la muestra. Por consiguiente, el aporte real de esta susceptibilidad viene dado por $\chi_{HF} \simeq 1,1 \frac{\text{emu}}{\text{g.kOe}}$. Esto lo podemos reescribir (teniendo en cuenta que la masa molar del compuesto es $M_{\text{LCMO}} = 208,91 \text{ g/mol}$) como $\chi_{HF} \simeq 0,23 \frac{\text{emu}}{\text{mol.Oe}}$.

Utilizando la expresión habitual para la χ_{\perp} obtenemos como resultado que una situación en la cual agregados FM de aproximadamente 70 iones Mn acoplados en forma AFM entre sí, justifican la dependencia de alto campo de los ciclos de histéresis. Tomando como distancia entre dos iones manganeso un valor de 4 Å, podemos imaginar a estos conjuntos promedio de iones como cubos de aproximadamente 1,2 nm de lado (4 iones Mn). Esta imagen en la cual la capa superficial de los granos (de aproximadamente 2 nm de espesor), posee una estructura interna en la cual coexisten regiones con distinto tipo de orden magnético es consistente con resultados experimentales de otros grupos [58]. Realizando el mismo procedimiento para las muestras de LSMO obtenemos para las nanoestructuras sintetizadas en poros de 100 nm tamaños de agregados de $3 \times 3 \times 3$ iones Mn.

Volviendo a los ciclos de histéresis, en lo que respecta a nanoestructuras de distintos diámetros, tanto de LSMO como de LCMO, observamos para todos los casos una respuesta al campo magnético muy similar a la mostrada en la figura 4.12. Al descontar la contribución lineal de la χ_{HF} , en todos los casos, el ciclo resultante es el correspondiente a los carozos FM de los granos que componen las nanoestructuras.

En la figura 4.13 mostramos los valores de magnetización remanente (M_r) y magnetización de saturación extrapolada a campo nulo (M_0), para las nanoestructuras de LSMO sintetizadas en moldes con poros de distintos diámetros nominales. En esta figura podemos ver que la tendencia es similar a la observada en los gráficos de magnetización en función de la temperatura (figuras 4.10 y 4.11). Todas las nanoestructuras estudiadas tienen una respuesta muy parecida entre sí, manifestando un máximo para las sintetizadas en moldes con poros de 200 nm y alcanzando el mínimo para la muestra de polvo, en este caso asociada al valor $\phi = 0$.

¹⁸En particular, χ_{\perp} es constante.

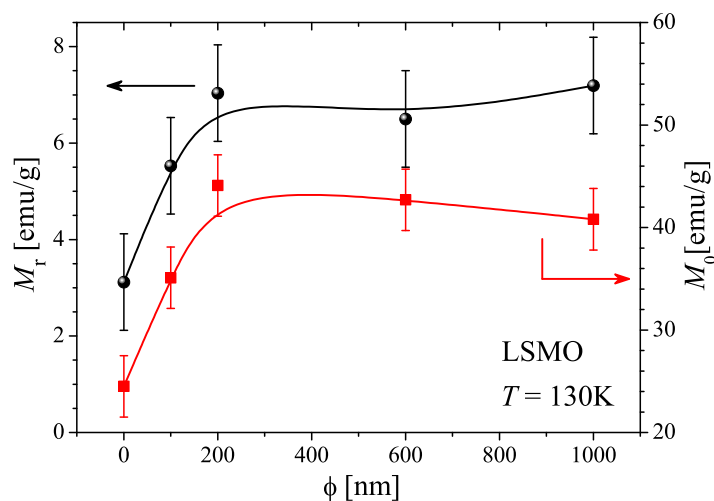


Figura 4.13: Magnetización remanente y de saturación (extrapolada a campo nulo) para nanoestructuras de LSMO a $T = 130$ K.

Otro parámetro útil para caracterizar magnéticamente a este tipo de sistemas es la *relación de cuadratura* del ciclo de histéresis (SQR),¹⁹ la cual se define en términos de la magnetización remanente y de saturación como:

$$SQR = \frac{M_r}{M_s}. \quad (4.5)$$

Este parámetro puede adoptar valores comprendidos entre 0 y 1, y tal cual su nombre lo indica, da una estimación de que tan cuadrado es el ciclo de histéresis. Dependiendo de cada aplicación específica pueden ser necesarios materiales con valores altos de SQR (por ejemplo en el desarrollo de soportes de grabación magnética) o bajos (en máquinas eléctricas).

En particular, en el modelo de *Stoner - Wohlfarth* (el cual describimos en la sección 3.3.1), si los ejes de anisotropía uniaxial están distribuidos al azar $SQR = 0,5$. En cambio, si domina la anisotropía cristalina cúbica, se obtienen valores superiores a 0,8 [90]. De todas formas, en la mayoría de los modelos teóricos quedan afuera una cantidad importante de características, como por ejemplo las interacciones magnéticas. Debido a estos motivos, generalmente los valores medidos en sistemas reales son considerablemente menores [88, 89].

En el caso de las nanoestructuras FM que estamos estudiando a lo largo de este capítulo, obtenemos $SQR \lesssim 0,3$, lo cual es consistente con valores reportados en polvos de este tipo de óxidos [94]. Esto nuevamente deja en evidencia que, en cuanto a las propiedades magnéticas de estas muestras, la estructura granular es dominante frente al carácter tubular o cilíndrico de las nanoestructuras. En la figura 4.14 mostramos la dependencia que manifiesta este parámetro con

¹⁹Este parámetro es conocido habitualmente por su nombre en inglés *squareness ratio*.

la temperatura. En todos los casos descontamos la contribución lineal de la χ_{HF} , utilizando la magnetización de saturación extrapolada a campo nulo para el calculo de SQR .

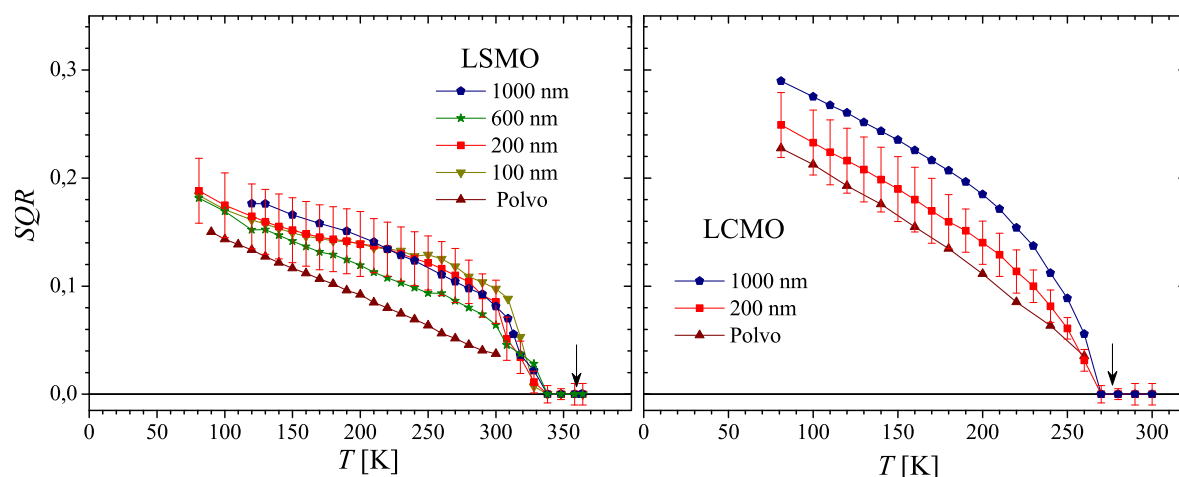


Figura 4.14: SQR para nanoestructuras de LSMO y LCMO en función de T . Para temperaturas mayores a la indicada con las flechas verticales la respuesta del material es PM. En favor de la claridad se incluyeron solamente las incertezas de las mediciones correspondientes a las nanoestructuras sintetizadas en moldes con poros de 200 nm. Las incertezas restantes son similares a las mostradas.

Aquí debemos destacar algunas características relevantes. En ambos casos, se ha indicado con una flecha vertical la temperatura a partir de la cual, para valores mayores, la respuesta del material es PM.²⁰

En el panel derecho, correspondiente a los resultados de las muestras de LCMO, mostramos como el parámetro SQR aumenta cuando se comienza a establecer el ferromagnetismo en las muestras, lo cual está asociado al aumento de las magnetizaciones remanente y de saturación. En estos casos, las muestras sintetizadas en moldes con poros de 1000 nm tienen valores mayores de SQR que las de 200 nm. Esto se debe a que a pesar de tener un valor similar de M_r , tal cual mostramos en la figura 4.13, poseen un valor menor de M_0 , con lo cual el cociente es mayor. En cambio en la muestra en polvo, la disminución conjunta de ambos aportes da como resultado ciclos de histéresis más redondeados. Algo parecido sucede en las muestras de LSMO (panel izquierdo de la figura 4.14), donde se observa un aumento de SQR a medida que disminuye la temperatura. Al igual que en las mediciones de magnetización de la figura 4.10, todas las muestras manifiestan valores similares.

²⁰Definida la T_C como la temperatura del punto de inflexión en la medición de magnetización en función de la temperatura, como dijimos anteriormente es común encontrar evidencias de FM a temperaturas levemente mayores. En este caso, las flechas corresponden a las temperaturas a partir de la cual cambia la forma de los ciclos de histéresis. Para temperaturas mayores a la indicada, la dependencia lineal con el campo (motivo de una susceptibilidad constante) acusa el carácter PM del material.

Podemos destacar que en todos los casos el valor resultante de extrapolar SQR a $T = 0$ K es menor al valor ideal de 0,5 que alcanzaría un sistema de *Stoner - Wohlfarth*. Además, esa diferencia es mayor en el caso de las nanoestructuras de LSMO, con lo cual, las razones que generan la depresión del parámetro SQR tienen mayor peso en estas muestras. Este fenómeno nos lleva nuevamente a pensar en las interacciones magnéticas, ya que según mostramos en la sección 4.3.1 en las nanoestructuras de LSMO la capa superficial amorfa (que asociamos con la MDL) es menor, con lo cual los granos (monodominios magnéticos) estarían más acoplados magnéticamente entre sí.

Existe otra característica de los gráficos del parámetro SQR que es interesante discutir brevemente. En el panel izquierdo de la figura 4.14 es evidente que existe para las nanoestructuras de LSMO un rango de temperaturas de aproximadamente 20 K (en torno a 350 K) en los cuales la muestra no se encuentra en estado PM, y sin embargo el valor de $SQR = 0$. En este intervalo de temperaturas lo que sucede es que en el compuesto comienza desarrollarse la fase FM en el interior de los granos (los cuales se transforman en monodominios magnéticos), pero la temperatura es lo suficientemente elevada como para vencer la energía de la anisotropía de forma, y por consiguiente la muestra se encuentra en un estado superparamagnético (SPM) en el cual a pesar de tener una M_0 no nula, como su M_r es idénticamente cero, no contribuye al parámetro SQR .

La imagen más simple de esta situación sería imaginar a las nanoestructuras como en conjunto de monodominios magnéticos no interactuantes. La respuesta de estos sistemas en el régimen SPM está gobernada por la siguiente expresión [92]:

$$M = M_S \mathcal{L} \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right), \quad (4.6)$$

donde $M_S = \frac{N}{V} \mu$ es la magnetización de saturación y $\mathcal{L}(y) = \coth(y) - \frac{1}{y}$ es la función de Langevin,²¹ cuyo argumento depende del momento magnético de los monodominios (μ), el campo magnético (H), la constante de Boltzmann (k_B) y la temperatura (T).

Es común en estos casos presentar los resultados de magnetización en función de campo magnético en términos de $\frac{H}{T}$, ya que en este caso las mediciones realizadas a distintas temperaturas deberían superponerse en una misma curva, gobernada por la función de Langevin.

En la figura 4.15 mostramos los resultados obtenidos para la muestra de LSMO sintetizada en moldes de 1000 nm. Podemos observar que las curvas no se superponen, lo que en primera instancia nos lleva a pensar que el sistema realmente no se encuentra en el régimen SPM. Aquí tenemos que analizar con un poco más de detalle la situación en la que estamos planteando el problema. Volviendo a la ecuación (4.6) podemos ver que la variación de M depende solamente de H/T , si se cumple que μ/k_B es constante. En este caso, dado que estamos trabajando a temperaturas muy próximas a la T_C es de esperar que las mediciones no se superpongan, ya que μ no es constante. A pesar de ello, si la respuesta del sistema es SPM cada medición por

²¹Paul Langevin (París, 1872 - 1946), físico francés conocido principalmente por su teoría del magnetismo.

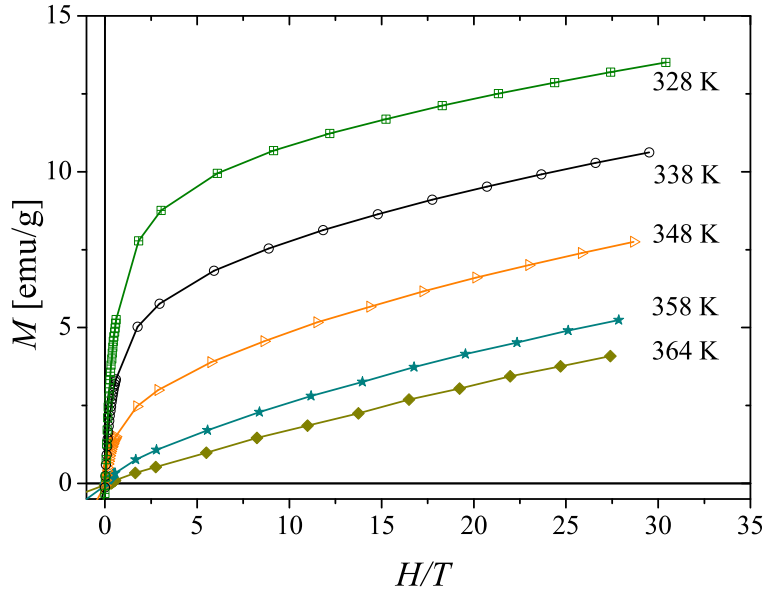


Figura 4.15: Magnetización en función de H/T en el régimen SPM para nTs de LSMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm de diámetro nominal.

separado la podemos aproximar por funciones de Langevin con distinto argumento y M_S , ya que en este caso tendremos:

$$M = M_S(T) \mathcal{L} \left(\frac{\mu(T) H}{k_B T} \right). \quad (4.7)$$

En el panel izquierdo de la figura 4.16 mostramos la medición correspondiente a $T = 348$ K y el ajuste²² realizado para los nTs de LSMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm. En el panel derecho mostramos el parámetro $M_S(T)/M_S(364\text{K})$ resultante de los ajustes de los ciclos de histéresis a distintas temperaturas y los valores experimentales de $M(T)/M(364\text{K})$, de la misma muestra, medida en el SQUID en modo FCC con 100 Oe.

Podemos ver que la evolución de ambas magnitudes con T es muy similar. Esto confirma que en este intervalo de temperaturas, las nanoestructuras de LSMO se encuentran en el régimen SPM con el ingrediente adicional de que el momento magnético de los monodominios es fuertemente dependiente de la temperatura. A partir de estos resultados utilizaremos, más adelante, como valor estimativo para la temperatura de bloqueo de estas nanoestructuras $T_B \approx 340$ K.²³ Hay que tener en cuenta que si calculamos el valor de T_B utilizando la ecuación (3.20) podríamos llegar a un resultado erróneo si no tenemos en cuenta que el valor de $K_s = 3,2 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$

²²En la función de ajuste hemos incluido un término extra que tiene en cuenta la dependencia lineal con el campo discutida anteriormente.

²³Dado que existe una distribución de tamaño de grano y por consiguiente de temperaturas de bloqueo, 340 K corresponde a la máxima T_B del sistema a partir de la cual se comienzan a bloquear las partículas de mayor volumen.

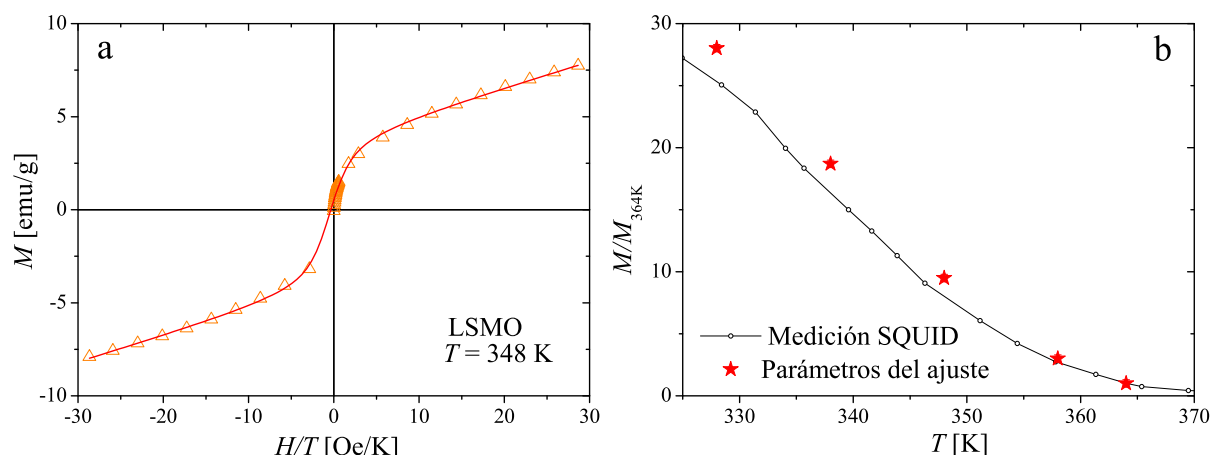


Figura 4.16: a) Magnetización en función de H/T realizada a 348 K junto con el ajuste realizado según el modelo explicado en el texto. b) Magnetización en función de la temperatura de la misma muestra (trazo continuo) y parámetros resultantes del ajuste realizado (estrellas rojas). La incerteza de los parámetros del ajuste no se observa claramente por que es aproximadamente del tamaño de los símbolos. Ambas mediciones corresponden a nTs de LSMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm de diámetro nominal.

estimado en la sección 4.3.1 es valido solamente para $T < T_C$ e idealmente a $T = 0$ K. Los valores de aproximadamente 650 K a los que podríamos arribar son totalmente irreales, ya que a esas temperaturas el compuesto ni siquiera se encuentra en el estado FM.

En los próximos párrafos nos centraremos en otro parámetro sumamente importante de los ciclos de histéresis, el campo coercitivo (H_C).

Formalmente H_C se define como el campo requerido para llevar el valor neto de magnetización a cero, partiendo de un estado saturado. El significado en sí del H_C depende del proceso de magnetización. En general, suele involucrar los efectos de las paredes de dominios, forma y dimensiones del cristalito, efectos de los bordes de grano y anisotropías de distintos orígenes, con lo cual, suele ser un parámetro difícil de modelar. Sin embargo, según estamos mostrando en este capítulo, las propiedades magnéticas de las nanoestructuras estudiadas están dominadas por los granos que las constituyen, cuyo comportamiento magnético tiene ciertas similitudes con un sistema de Stoner-Wohlfarth.

Según mostramos en la sección 3.3.2, la dependencia en temperatura del campo coercitivo responde a una ley de potencias del tipo $\left(\frac{T}{T_B}\right)^\beta$ donde el parámetro β idealmente es 0,5 pero puede diferir de dicho valor por diversas causas. Por este motivo, ajustamos este parámetro a partir de los resultados experimentales encontrando como resultado que en todos los casos es muy similar a 0,5. Por ejemplo para los nTs sintetizados en moldes de 1000 nm obtuvimos $\beta = 0,478 \pm 0,006$, con un factor de correlación del ajuste de $R = 0,9956$ para el LSMO y $\beta = 0,500 \pm 0,001$ con $R = 0,9999$ para el LCMO. En este contexto, mostramos en la figura 4.17

los valores medidos de campo coercitivo en función de la raíz cuadrada de la temperatura para las nanoestructuras de LSMO y LCMO. Una de las características que primero se destaca es que

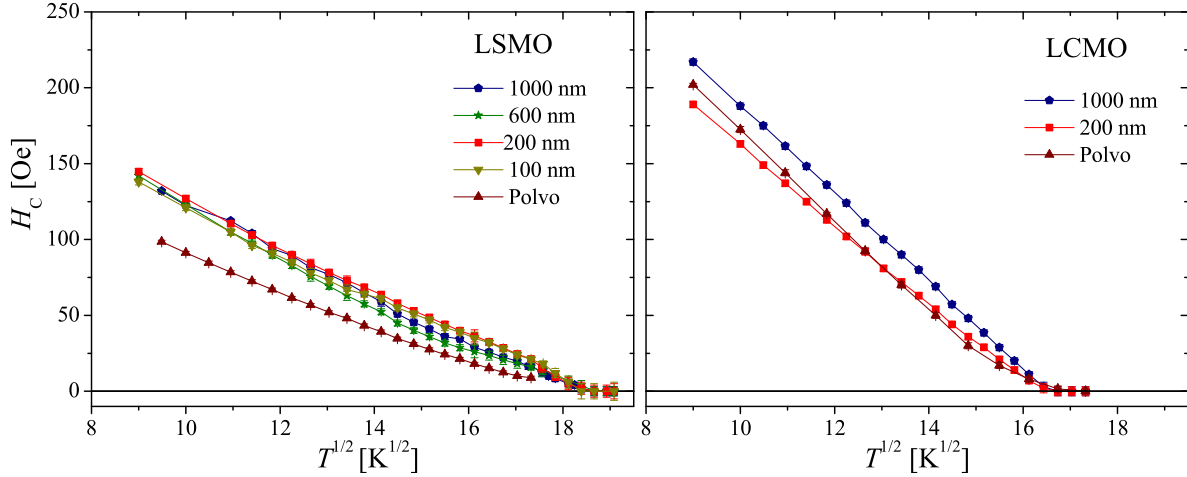


Figura 4.17: H_C en función de \sqrt{T} correspondiente a las distintas nanoestructuras de LSMO y LCMO.

los valores de H_C de estos sistemas son considerablemente mayores (aproximadamente un orden de magnitud) que los obtenidos para los mismos compuestos en estado masivo [37, 38, 130].

Comparando los valores de las distintas nanoestructuras observamos una tendencia similar a la de la figura 4.14, en la cual los valores de las muestras de LSMO son menores que los de LCMO y a su vez, muy similares entre sí.

A bajas temperaturas, teniendo en cuenta que la orientación de los ejes de anisotropía es aleatoria, el máximo valor de campo esperado para la reversión del momento magnético de estos nTs estaría dado, según la ecuación (3.21) por:

$$H_C(T = 0 K) = \frac{0,96 K}{M_S} \quad (4.8)$$

En este caso, si el comportamiento magnético está gobernado por los granos que forman los nTs, la constante de anisotropía que deberíamos usar es $K_s = 3,2 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$, obteniéndose un $H_C(T = 0 K) \approx 530 \text{ Oe}$. Por otro lado, si la forma tubular fuera dominante y la reversión de la magnetización de los nTs fuera coherente, la anisotropía de forma esperada sería $K_s \approx \pi M_S^2 = 10,6 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ y $H_C(T = 0 K) \approx 0,96 \pi M_S \approx 1750 \text{ Oe}$ [89].

Si tomamos como representativos de cada uno de los compuestos los nTs sintetizados en moldes con poros de 1000 nm y extrapolamos los datos experimentales a $T = 0 K$ obtenemos 270 Oe para LSMO y 480 Oe para LCMO.

Esto nos muestra que la inversión de la magnetización en estas nanoestructuras no es coherente, ya que los valores experimentales son considerablemente menores a 1750 Oe. Por otro lado, los nTs de LCMO presenta valores similares a los que tendrían los granos aislados, mientras que para el LSMO los resultados experimentales son menores.

Esta reducción puede ser explicada si se considera la interacción dipolar magnética entre los monodominios que constituyen el nT. Esto daría como resultado que los monodominios adopten (con $H = 0$) una configuración tipo *fanning*²⁴ con el objetivo de minimizar la energía magnetostática y por lo tanto el $H_C(T = 0 \text{ K})$ estaría dado por [89]:

$$H_C(T = 0 \text{ K}) = \frac{\pi M_S}{6} \simeq 300 \text{ Oe}. \quad (4.9)$$

Lo cual nuevamente indica que las interacciones en las nanoestructuras de LSMO son más fuertes que en las de LCMO.

Encontramos, para todas las nanoestructuras, que H_C presenta una dependencia del tipo lineal con la raíz cuadrada de la temperatura. Teniendo en cuenta que los efectos de la distribución de tamaños y las interacciones entre partículas no están tenidas en cuenta en el modelo de Stoner-Wohlfarth, podemos tomar a este como cota máxima y atribuir las diferencias entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo a estos efectos [131–133].

Tanto la distribución de tamaños como las interacciones entre partículas afectan la estructura de barreras de energía del sistema, con lo cual no es fácil discernir sus contribuciones a las propiedades magnéticas. Existen modelos más sofisticados que incluyen estos ingredientes de los sistemas reales [98–100, 134], pero nosotros no entraremos en detalle. Sin embargo, teniendo en cuenta que la dependencia en temperatura del H_C es, casi en forma exacta, \sqrt{T} , haciendo uso del modelo de Stoner-Wohlfarth daremos un paso más en el análisis.

Podemos estimar la cota máxima para los valores de H_C esperados utilizando la ecuación (3.21) (página 41), si contamos con T_B , K y M_S . A partir de los resultados de *SQR* podemos tomar $T_B \approx 340 \text{ K}$. Además, la anisotropía dominante del sistema corresponde a la forma de los granos, con lo cual podemos utilizar $K \approx 3,2 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$. Finalmente, teniendo en cuenta que en este proceso la única forma en la que interviene la MDL es desacoplando los monodominios, podemos utilizar $M_S \approx 580 \text{ emu/cm}^3$ (magnetización de saturación del compuesto masivo) para la magnetización de saturación del interior de los granos.

En la figura 4.18 mostramos los resultados de H_C para los nTs de LSMO y LCMO, junto con la estimación teórica de la ecuación (3.21) utilizando los parámetros discutidos el párrafo anterior y un valor de $\alpha = 0,48$.

Tanto K como M_S son estimaciones idealmente asociadas a $T = 0 \text{ K}$, con lo cual volvemos a resaltar el carácter cualitativo de este análisis. A favor de esto podemos destacar que en la ecuación (3.21) K está en el numerador²⁵ y M_S en el denominador, con lo cual los efectos de la temperatura a pesar de no compensarse por completo se ven atenuados. (3.8)

Un comentario similar podemos hacer con respecto al valor de T_B . A pesar de no haber encontrado experimentalmente el valor de T_B para el LCMO, dadas las similitudes en los valores

²⁴Este vocablo inglés hace referencia a una configuración de los momentos magnéticos tipo *zig-zag*, sin embargo, por carecer de un análogo castellano se optó por dejarlo en su idioma original.

²⁵Proporcional a M_S^2 según mostramos en la ecuación (3.8).

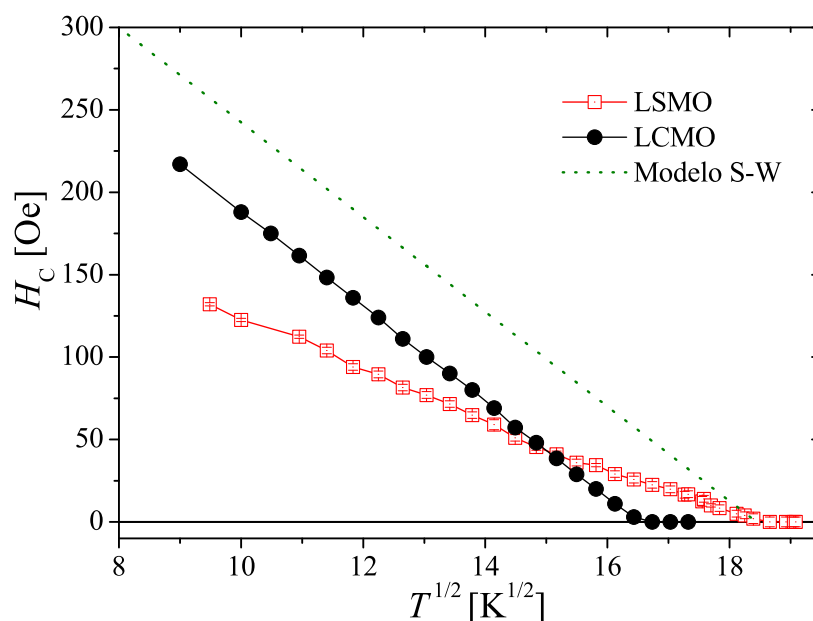


Figura 4.18: H_C en función de \sqrt{T} correspondiente a los nTs de LSMO y LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm. La línea punteada corresponde a los valores predichos para un sistema S-W.

de anisotropía y magnetización de saturación, los 340 K correspondientes al LSMO fijan una cota máxima para la energía de la barrera que establecerá la frontera entre el régimen SPM y bloqueado para el LCMO.

Por estos motivos, la cota impuesta por la ecuación (3.21), es cualitativamente válida, en particular a bajas T , para ambas composiciones.

Como último aporte de esta sección, volvemos sobre la MDL para agregar un nuevo ingrediente que ayudará a completar la imagen que nos estamos formando al respecto.

Hasta ahora sabemos que, las nanoestructuras estudiadas son granulares, los granos son pequeños cristales y monodominios magnéticos y su anisotropía de forma es más de un orden de magnitud mayor que la magnetocristalina. Además, la presencia de una capa magnéticamente inerte ayuda a comprender por un lado la gran disminución observada en la magnetización de saturación, y por otro el desacople magnético entre los monodominios. Sin embargo, estos monodominios no están totalmente desacoplados, sino que interactúan entre sí. Esto último explica entre otras cosas la disminución del H_C , sugiriendo que en ausencia de campo los monodominios se ordenan según una configuración tipo *fanning*, disminuyendo de esta forma la energía de la barrera involucrada en el proceso de inversión de la magnetización.

El ingrediente que agregaremos está asociado a la microestructura de la MDL. Mencionamos en la sección 4.3.1 que existen evidencias, en este tipo de sistemas, de que la MDL no es simplemente una capa superficial homogénea [58].

En la figura 4.19 mostramos tres ciclos de histéresis correspondientes a las nanoestructuras de LCMO sintetizadas en moldes con poros de 200 nm y realizados en forma consecutiva a $T = 14$ K. El protocolo que seguimos para la aplicación del campo es el siguiente:

$0 \rightarrow 10 \text{ kOe} \rightarrow -10 \text{ kOe} \rightarrow 20 \text{ kOe} \rightarrow -20 \text{ kOe} \rightarrow 50 \text{ kOe} \rightarrow -50 \text{ kOe} \rightarrow 50 \text{ kOe}$.

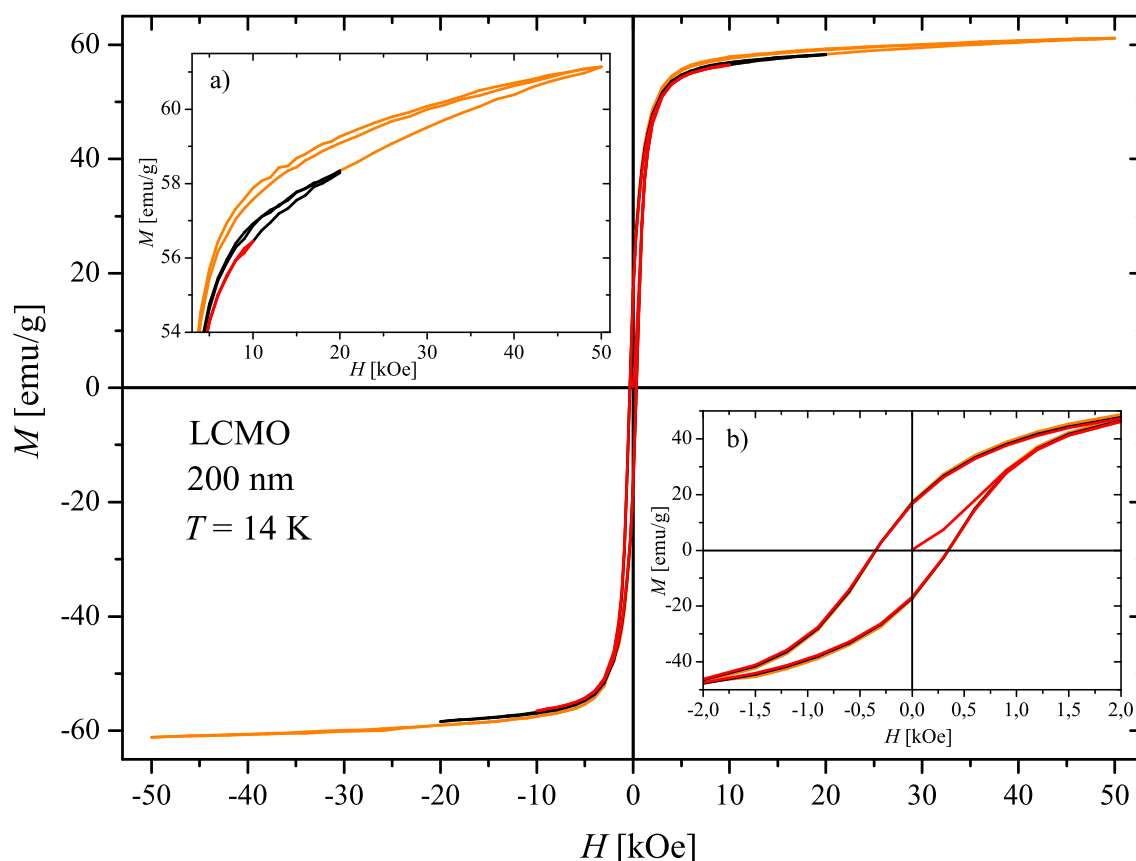


Figura 4.19: Magnetización en función del campo magnético para las nanoestructuras de LCMO sintetizadas en moldes con poros de 200 nm de diámetro nominal a $T = 14$ K. a) Detalle de los valores de magnetización para altos campos. b) Detalle de los valores de magnetización para bajos campos.

En el cuadro a) se muestra un detalle de los valores de magnetización para altos campos, y en b) un detalle para bajos campos. En todos los casos los resultados corresponden a los mismos ciclos mostrados en el cuadro central de la figura.

El ciclo interior, correspondiente a un campo máximo de 10 kOe es análogo a los mostrados en la figura 4.12, con la salvedad de que en este caso corresponde a otra muestra (200 nm en lugar de 1000 nm) y está realizado a menor temperatura (14 K).

En este ciclo, al igual que en los de la figura 4.12, observamos que partiendo de un estado desmagnetizado, aumenta la magnetización de la muestra al comenzar a aumentar el campo

magnético y se alcanza la saturación para valores de $H \approx 2$ kOe. A partir de estos valores de campo magnético, para los cuales el carozo FM de los granos se encuentra orientado según el campo externo, se manifiesta un aumento lineal de la magnetización. Este aumento, observable sólo cuando está saturado el aporte FM, se debe a la MDL. Además, esta contribución es reversible, ya que en este rango de campos, los valores de la magnetización de la curva virgen, la rama desmagnetizante y la remagnetizante son los mismos.

Una vez cerrado el ciclo hasta 10 kOe seguimos aumentando el valor de campo llevándolo hasta 20 kOe ($0 \rightarrow 10 \text{ kOe} \rightarrow -10 \text{ kOe} \rightarrow 10 \text{ kOe} \rightarrow 20 \text{ kOe}$) para realizar el segundo ciclo, esta vez con un campo máximo de 20 kOe. Una vez finalizado este segundo ciclo, repetimos el procedimiento llevando en este caso el valor de campo máximo a 50 kOe. Notablemente, según mostramos en el cuadro interior a) de la figura 4.19, a pesar de que los valores que toma la magnetización en la etapa desmagnetizante y remagnetizante de cada ciclo son los mismos, entre los distintos ciclos los valores claramente no coinciden. Esto nos indica que la configuración magnética del sistema (por ejemplo a 10 kOe) no es la misma cuando el campo máximo fue de 10 kOe, 20 kOe o 50 kOe. Si a esto le sumamos que en este rango de campos magnéticos el aporte de los carozos FMs de los granos está totalmente saturado, esta diferencia se debe a algún cambio en la estructura magnética de la MDL.

A temperatura constante, este cambio en la configuración magnética de la muestra es irreversible. Esto lo podemos asegurar por distintos motivos y uno de ellos tiene que ver con los valores que alcanza la magnetización en los distintos casos. Aunque las diferencias en el cuadro b) no sean tan evidentes como en el a), la M_r correspondiente al ciclo con campo máximo de 50 kOe es 5 % mayor que la correspondiente al ciclo con campo máximo de 10 kOe.²⁶ En cambio, a 10 kOe, la diferencia de 1,2 emu/g entre ambos ciclos representa un 2 % del valor promedio. Volviendo al cuadro a) de la figura 4.19, si fijamos valores de campo máximos de aproximadamente 10 kOe y completamos el ciclo de histéresis observamos que la curva virgen queda totalmente contenida en el ciclo. En cambio, si llevamos el valor de campo máximo hasta 20 kOe (o incluso 50 kOe) podemos apreciar que las ramas desmagnetizante y remagnetizante del ciclo de histéresis se cierran dejando afuera a la curva virgen. Este efecto, que según veremos en el capítulo 5 es mucho más pronunciado en las nanoestructuras con PS, está asociado a un aumento en la cantidad de material que aporta a la magnetización del sistema. En este caso, el origen del aumento reside en la MDL, ya que los carozos FMs de los granos se encuentran saturados.

A pesar de que estas evidencias son concluyentes en cuanto a que parte del material de la MDL original deja de estar desordenado y pasa a contribuir en forma coherente con el carozo FM, no se puede extraer información directa sobre su ubicación física en los granos. Un caso posible, acorde con la situación planteada en la página 77, es que los pequeños agregados FMs que se encuentran en la MDL acoplados en forma AFM entre sí, estén en una situación metaestable debido a que alguno de los enlaces AFM estén frustrados. En este contexto la acción del campo

²⁶En este caso, la diferencia absoluta en la M_r es de 0,8 emu/g

magnético lleva al sistema, en forma parcialmente irreversible, a una configuración más estable²⁷ haciendo que el momento neto aumente. Esta situación es similar a la discutida por otros autores en sistemas de nanopartículas de manganitas [58] y otros materiales diferentes [98, 126, 135].

4.3.3. Remanencia e interacciones

Con el objetivo de seguir avanzando en la comprensión de las características magnéticas de estas nanoestructuras, estudiamos las interacciones dominantes a través de mediciones de remanencia.

Para ello realizamos mediciones de magnetización remanente isotérmica (IRM) y desmagnetización DC (DCD) a distintas temperaturas, para las diferentes muestras. Este tipo de mediciones es muy utilizada para el estudio de las interacciones en distintos tipos de sistemas [103, 136]. Una de las razones principales de ello es su interpretación directa en términos de un modelo sencillo como el de Stoner-Wohlfarth, al cual se le pueden agregar distintos ingredientes (distribución de tamaño, interacciones, etc.) que lo acercan a las condiciones de los sistemas reales.

Tanto la descripción de los protocolos de medición como las herramientas teóricas involucradas en el análisis de los resultados las describimos con anterioridad en la sección 3.3.3.

En la figura 4.20 se muestran los valores de magnetización medidos durante los experimentos IRM (M_{IRM}) y DCD (M_{DCD}),²⁸ tomados a distintas temperaturas y correspondientes a los nTs de LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm.

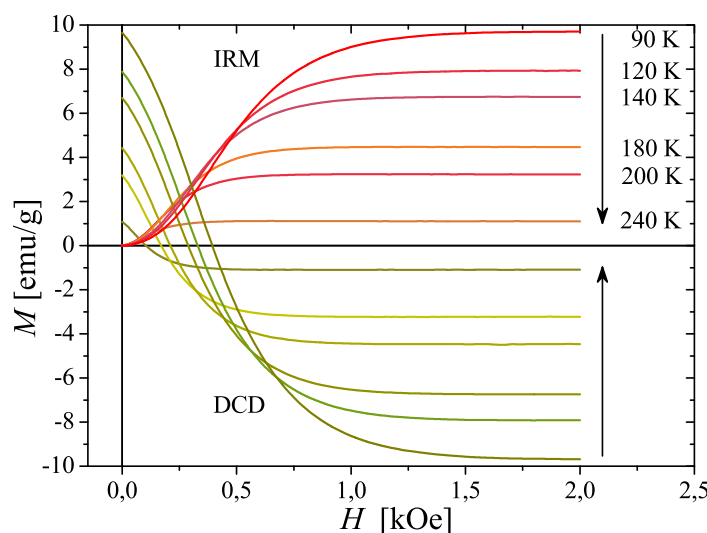


Figura 4.20: M_{IRM} y M_{DCD} , a distintas temperaturas, correspondientes a los nTs de LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm.

²⁷Los conglomerados FMs pueden reordenarse y/o cambiar sutilmente su tamaño.

²⁸El signo del campo magnético para las curvas DCD ha sido cambiado para facilitar la visualización.

En esta figura podemos observar como partiendo de un estado desordenado, M_{IRM} aumenta a medida que se incrementa el campo máximo al cual se expuso la muestra. A diferencia de esto último, como en el caso DCD se parte de un estado saturado, al aumentar el campo (en sentido opuesto al de saturación) los valores de M_{DCD} van cambiando hasta alcanzar el valor de saturación en el otro sentido. Cuando la muestra se encuentra en el estado saturado, con valores de campo magnético suficientemente altos, la energía Zeeman supera las interacciones y tanto M_{IRM} como M_{DCD} alcanzan el mismo valor.

También se puede apreciar en la figura 4.20 que a medida que aumenta la temperatura, los valores absolutos de M_{IRM} y M_{DCD} disminuyen. Este comportamiento, común a la mayoría de los materiales FMs, es el mismo que se visualizaba en la figura 4.14 al tender a cero el parámetro SQR cuando la temperatura se aproximaba a T_C . Este tipo de comportamiento, tanto en función del campo como la temperatura, es común a todas las muestras estudiadas. Sin embargo, antes de comenzar a realizar comparaciones, describiremos algunas otras características generales.

Según mostramos en la sección 3.3.3, en un sistema de Stoner-Wohlfarth se cumple la relación dada por la ecuación (3.22), a partir de la cual los valores de M_{IRM} y M_{DCD} están linealmente relacionados. Esto nos conduce a que el diagrama de Henkel (m_{DCD} en función de m_{IRM}) sea una recta de pendiente -2 y cualquier desviación de este valor se le atribuye a las interacciones entre las entidades magnéticas [103, 104].

Por este motivo en el panel izquierdo de la figura 4.21 mostramos las relaciones entre las mediciones de M_{IRM} y M_{DCD} para distintas temperaturas. En el panel derecho de esta misma figura presentamos los diagramas de Henkel resultantes de las mediciones a $T = 100$ K de las nanoestructuras y el polvo de LCMO. Allí mismo se representa en línea punteada el resultado predicho por la ecuación (3.22), para el caso donde no hay interacciones.

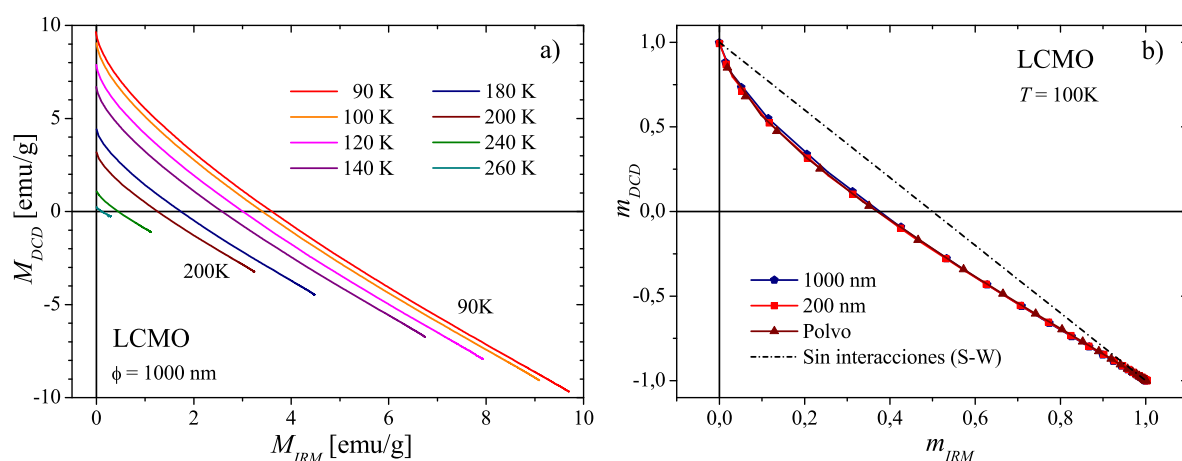


Figura 4.21: a) M_{DCD} en función de M_{IRM} a distintas temperaturas, para los nTs de LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm. b) Diagramas de Henkel correspondientes a las nanoestructuras y el polvo de LCMO a $T = 100$ K. La línea punteada corresponde al caso donde no hay interacciones.

En esta figura podemos ver en primera instancia que ninguna de las mediciones, tanto del panel a) como del b), son rectas de pendiente -2. Esto deja automáticamente en evidencia la existencia de interacciones. Además, en el panel izquierdo podemos ver que a pesar que cambian los valores absolutos de M_{IRM} y M_{DCD} la concavidad se mantiene, mostrando que la interacción dominante conserva su carácter en el rango de temperaturas medidas. Por último, en el panel derecho mostramos los gráficos de Henkel para las distintas muestras de LCMO.

Esta concavidad en los gráficos de la figura 4.21 es producto de una evolución más rápida de los valores de M_{DCD} que los de M_{IRM} , lo cual nos indica que las interacciones dominantes tienden a desmagnetizar las muestras. Habitualmente, según mostramos en la sección 3.3.3, las interacciones que se asocian a este tipo de comportamiento son de origen dipolar.

En este caso, el objetivo del análisis es el de caracterizar el tipo de interacciones dominantes y detectar si existen diferencias entre los distintos sistemas. Con lo cual una inspección cualitativa de los gráficos de Henkel sería suficiente, aunque esta técnica no permite cuantificar fácilmente los resultados. Por este motivo, actualmente, la forma más aceptada para caracterizar las interacciones magnéticas es a través del parámetro δm ,²⁹ definido en la página 43, ecuación (3.23).

En las figuras 4.22.a y 4.23.a mostramos los valores de δm para las nanoestructuras de LSMO y LCMO respectivamente. En ambos casos estos resultados corresponden a las mediciones IRM y DCD realizadas a 100 K. A su lado, a modo de comparación, están los gráficos de M_{DCD} en función de M_{IRM} correspondientes.

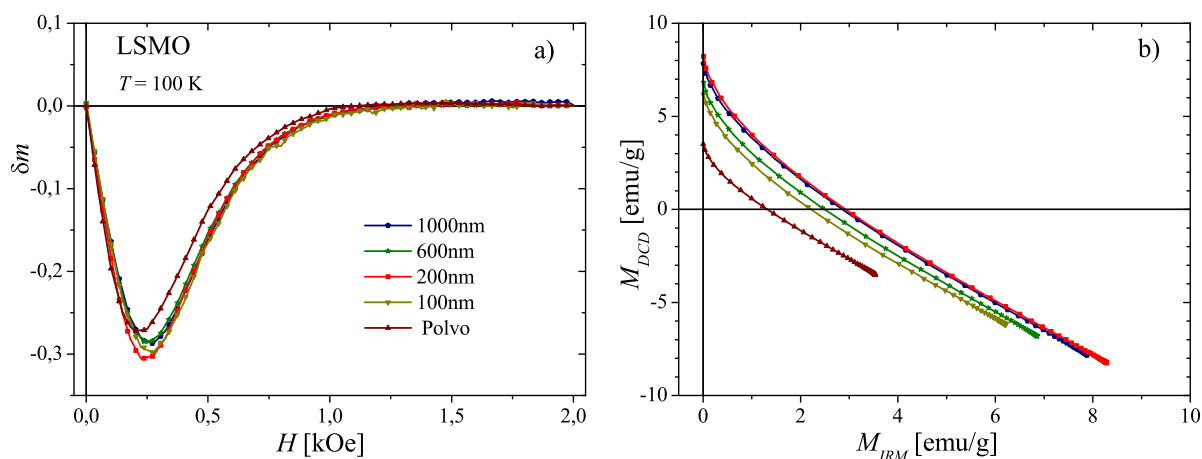


Figura 4.22: Valores del parámetro δm en función de H (a) y M_{DCD} en función de M_{IRM} (b). En ambos casos, los datos corresponden a las nanoestructuras de LSMO y a $T = 100$ K.

Aquí podemos ver para todos los valores de campo y para todas las nanoestructuras que $\delta m < 0$, mostrando nuevamente el carácter dipolar de las interacciones.

²⁹Este parámetro ha sido denominado *Remanencia diferencial*, sin embargo es mucho más conocido por su símbolo como *parámetro δm* .

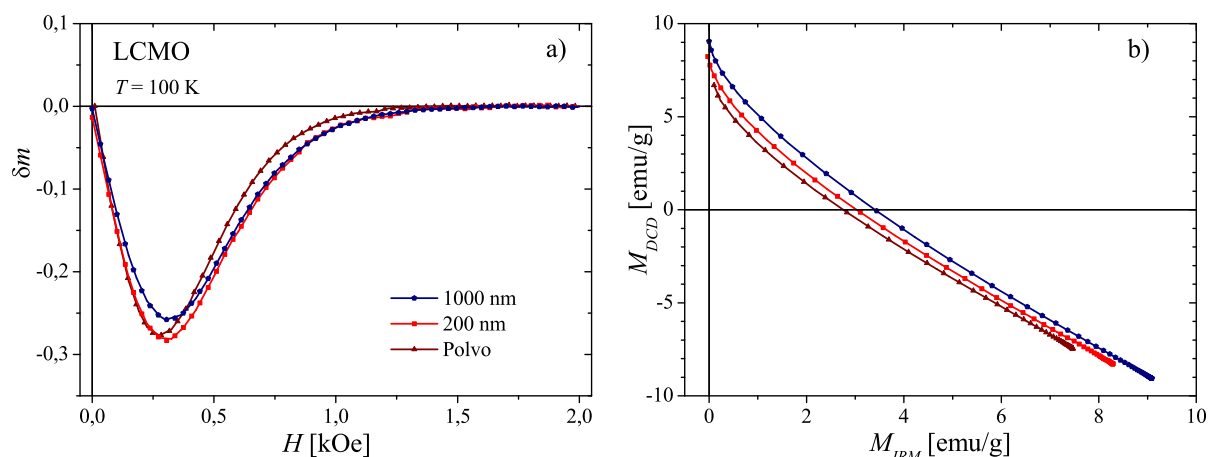


Figura 4.23: Valores del parámetro δm en función de H (a) y M_{DCD} en función de M_{IRM} (b). En ambos casos, los datos corresponden a las nanoestructuras de LCMO y a $T = 100$ K.

En cuanto a las características generales de δm , podemos resaltar que el valor de campo magnético para el cual se obtienen los mínimos a 100 K es de aproximadamente 300 Oe. Esto nos da una idea del orden de magnitud de la interacción dipolar presente. Además, para valores de campo magnético suficientemente grandes, la energía Zeeman supera la de interacción dipolar con lo cual δm tiende a cero, ya que M_{IRM} y M_{DCD} alcanzan el mismo valor.

En forma estricta, la magnitud de las interacciones se asocia al área encerrada por la curva δm en función del campo magnético reducido (H_r). Este valor de campo (adimensional) corresponde al valor de H normalizado al valor de campo para el cual la M_{DCD} se hace nula [103, 136, 137]. Sin embargo, no hay que perder de vista que este parámetro nos da una idea global de las interacciones presentes en el sistema y no es capaz de diferenciar distintos tipos de interacciones presentes en forma simultánea [138].

En las figuras 4.22.a y 4.23.a, las diferencias que observamos entre nanoestructuras sintetizadas en moldes con poros de distintos diámetros es sutil e incluso disminuye aún más si se pone δm en función de H_r . A pesar de que el parámetro δm proporciona un mayor nivel de detalle que los gráficos de Henkel,³⁰ es imposible obtener más información sobre el micromagnetismo [103, 104, 138]. Esto es razonable si tenemos presente que los sistemas estudiados, por más que en ciertos aspectos se comportan como sistemas de Stoner-Wohlfarth, están lejos de ser ideales.

En la figura 4.24 mostramos los valores experimentales de δm en función del campo magnético reducido correspondientes a las nanoestructuras de LSMO y LCMO sintetizadas en moldes con poros de 1000 nm y 200 nm.

Aquí podemos observar que las muestras de LSMO tienen un área levemente mayor que las de LCMO. Estas diferencias son del 12 % y 9 % en las muestras sintetizadas en moldes con po-

³⁰Esto se puede ver comparando las figura 4.23.a con la 4.21.b.

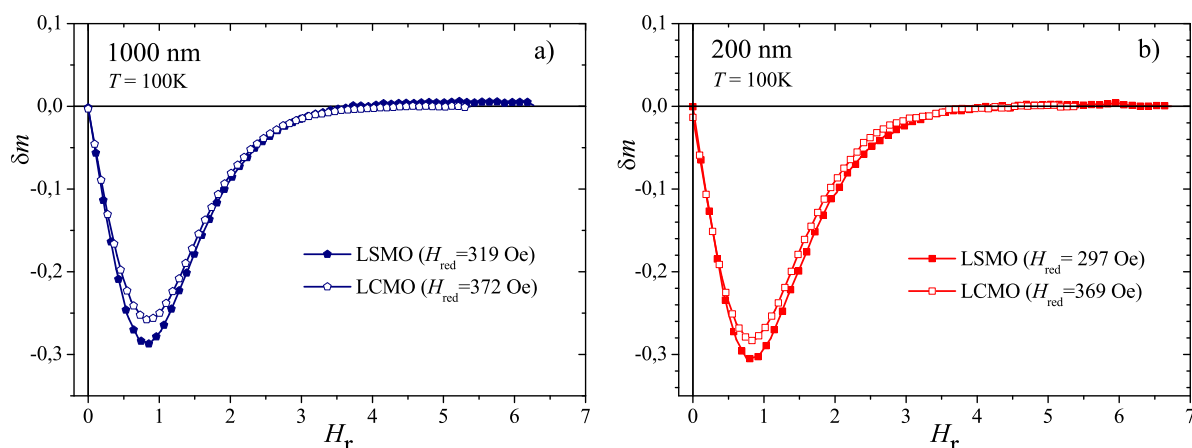


Figura 4.24: Valores del parámetro δm en función de H_T para nanoestructuras de LSMO y LCMO sintetizadas en moldes con poros de 200 nm y 1000 nm.

ros de 1000 nm y 200 nm respectivamente. Esto nos indica que a 100 K las interacciones en las muestras de nTs granulares desordenados de LSMO es mayor que en la de LCMO. De todas formas, el origen de esta diferencia está asociado a que, a $T = 100$ K, ambas muestras tienen valores distintos de magnetización y no a una diferencia intrínseca entre las interacciones presentes en el LSMO y el LCMO. Para realizar una comparación más rigurosa, normalizando a la temperatura (T/T_C) encontramos que las diferencias son muy pequeñas y no es posible determinar si existe alguna diferencia intrínseca a la composición. Para los nTs sintetizados en moldes con poros de 1000 nm, el área de $\delta m|_{\text{LSMO}}$ es 2 % mayor que el área de $\delta m|_{\text{LCMO}}$.

4.3.4. Relajaciones y volumen de activación

En la sección anterior mostramos que hay interacciones magnéticas entre los monodominios que componen las nanoestructuras y son predominantemente dipolares. Sin embargo, también mostramos a lo largo del capítulo evidencias suficientes de que estas muestras se comportan en forma similar a un sistema de Stoner-Wohlfarth. Con lo cual, las interacciones son responsables por ejemplo de la disminución del H_C , pero no llegan a ser lo suficientemente fuertes como para dominar el comportamiento global de estos sistemas.

A lo largo de esta sección, en el contexto del modelo de Stoner-Wohlfarth y siguiendo los pasos descritos en 3.3.4 calculamos el volumen de activación magnético (v_{ac}) de estos sistemas. Este parámetro corresponde al volumen del monodominio magnético cuya magnetización invierte su sentido por efectos de temperatura o de campo.³¹

³¹En materiales policristalinos multidominios, donde la dinámica del proceso de magnetización esté afectada por el movimiento de las paredes de dominios, este parámetro está asociado al volumen de material involucrado en un salto de Barkhausen.

Para calcular ν_{ac} necesitamos conocer la viscosidad magnética. Por este motivo realizamos mediciones de magnetización en función del tiempo. El protocolo que utilizamos para medir la relajación magnética comienza saturando inicialmente a la muestra en una dirección dada. Luego, aplicando un campo estacionario en la dirección opuesta comenzamos a adquirir el valor que adopta la magnetización en función del tiempo.

Partiendo de temperatura ambiente, enfriamos las muestras deseadas con un campo magnético aplicado de -10 kOe, luego aplicamos un campo de 100 Oe y medimos la evolución temporal de la magnetización. Una vez concluida la medición, realizamos un ajuste de los resultados siguiendo la forma funcional de la ecuación (3.27).

En la figura 4.25 mostramos los resultados de una medición a $T = 90$ K, correspondiente a la muestra de nTs de LCMO sintetizada en moldes con poros de 1000 nm. También se puede observar el ajuste realizado según el modelo propuesto en la sección 3.3.4.

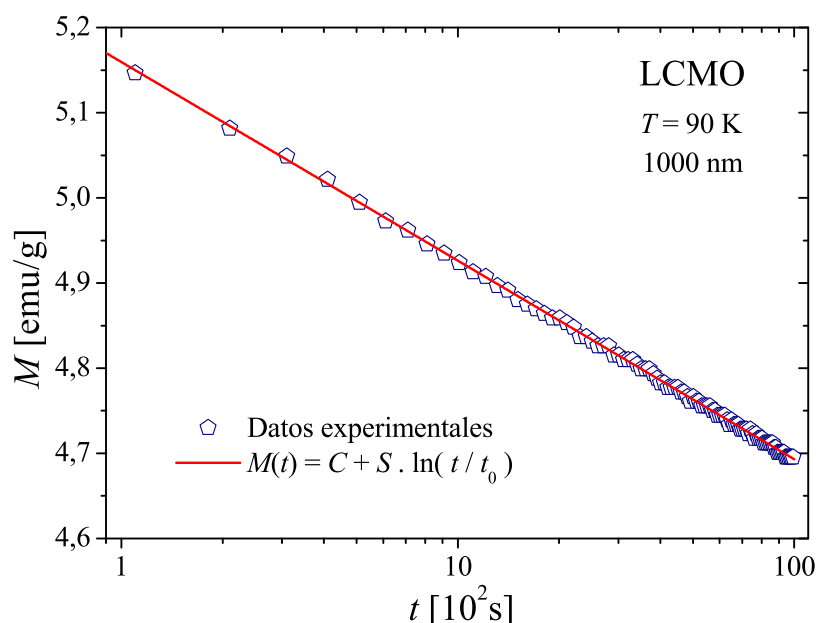


Figura 4.25: Magnetización en función del tiempo, para nTs de LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm. La medición fue realizada a $T = 90$ K con $H = 100$ Oe luego de haber enfriado la muestra con $H = -10$ kOe. La línea continua corresponde al ajuste realizado usando la ecuación (3.27).

En esta figura podemos ver que la dependencia temporal de la magnetización es logarítmica y que presenta un buen acuerdo con el ajuste realizado según la ecuación (3.27). A partir de esto, obtenemos el coeficiente de viscosidad magnética (S) que utilizaremos para calcular ν_{ac} .

El último paso consiste en calcular la componente irreversible de la susceptibilidad (χ_{irr}), la cual según mostramos en la página 44, la obtenemos haciendo $\frac{dM_{DCD}}{dH} = \chi_{irr}$. En este momento debemos hacer una aclaración. Si bien la ecuación (3.30) es válida para cualquier valor de H y

T , tanto χ_{irr} como S se suelen medir en torno al campo de irreversibilidad,³² ya que es ahí donde sus valores son máximos y de esta forma se minimiza el error en la medición. En nuestro caso, por cuestiones técnicas, las mediciones las realizamos a 100 Oe lo cual corresponde a un campo menor al de irreversibilidad, sin embargo, dada las características de la curva M_{DCD} es de esperar que para este valor de campo se obtengan los mismos valores que para el de irreversibilidad.

Finalmente, calculamos v_{ac} utilizando la ecuación (3.30), obteniendo $v_{\text{ac}} \approx 1 \times 10^{-17} \text{cm}^3$, el cual corresponde al volumen promedio de una partícula esférica hipotética de $20 \pm 3 \text{ nm}$ de diámetro. Este tamaño de partícula está en perfecto acuerdo con los resultados obtenidos a partir de las micrografías TEM de los granos monocristalinos que forman las paredes de los nTs. Esto es otro aval de que los granos cristalinos constituyen los monodominios magnéticos que gobiernan las propiedades de estos sistemas.

Siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, obtuvimos para los nTs de LSMO el mismo valor de v_{ac} que para los nTs de LCMO.

4.3.5. Resonancia ferromagnética de nanotubos de LSMO

Prácticamente en todos los resultados que mostramos hasta ahora, las propiedades magnéticas parecen depender solamente de la estructura granular de las muestras. A raíz de esto surge la siguiente pregunta: ¿existe alguna prueba que muestre la influencia de la forma tubular en las propiedades magnéticas?

Con la idea de responder a esa pregunta, en este capítulo discutimos un experimento que muestra el rol que juega la forma tubular (o cilíndrica) de estas nanoestructuras.

Dado que el compuesto LSMO se encuentra en estado FM a temperatura ambiente, preparamos muestras con nTs de esta composición parcialmente alineados utilizando campo magnético.

La forma en que preparamos estas muestras fue la siguiente: Diluimos el polvo de nTs en alcohol etílico a temperatura ambiente, agitamos enérgicamente la solución y dejamos decantar las partes más pesadas (conglomerados de nTs), finalmente separamos el líquido con las componentes más livianas aun en suspensión. Realizamos este proceso de decantación varias veces hasta obtener una suspensión de nTs en alcohol etílico lo más limpia posible. Luego dispersamos esta solución sobre un sustrato de vidrio que previamente habíamos colocamos entre las piezas polares de un electroimán. De esta forma aplicábamos un campo magnético controlado durante la evaporación del alcohol.

Realizamos este procedimiento para distintos valores de campo magnético y distintas concentraciones de la solución de partida. Analizamos cada una de las muestras en un SEM observando cual era el grado de alineación y homogeneidad en la distribución de los nTs sobre el sustrato. Para valores de campo menores a 300 Oe observamos siempre una distribución aleatoria de los nTs. Cuando el campo superaba los 500 Oe observábamos una orientación preferencial de los nTs con los ejes mayores paralelos a la dirección del campo aplicado. Por otro lado, con valores

³²Campo para el cual la M_{DCD} se hace nula y su derivada máxima.

de campos mayores a 3 kOe, durante el proceso de evaporación, los nTs se aglomeraban en los bordes del sustrato dando como resultado una distribución muy inhomogénea.

Finalmente, encontramos que el campo magnético óptimo para nuestro arreglo experimental era de 1500 Oe, con el cual obtuvimos muestras de nTs parcialmente alineados como se puede observar en la figura 4.26 (cuadro b). Para ver con mayor claridad el efecto, incluimos en la misma figura una imagen de una muestra obtenida sin campo magnético aplicado (cuadro a), como así también el detalle de la estructura de las cadenas de nTs que se forman (cuadros c y d). Estas cadenas que podemos apreciar en la figura 4.26 se forman con el objetivo de minimizar

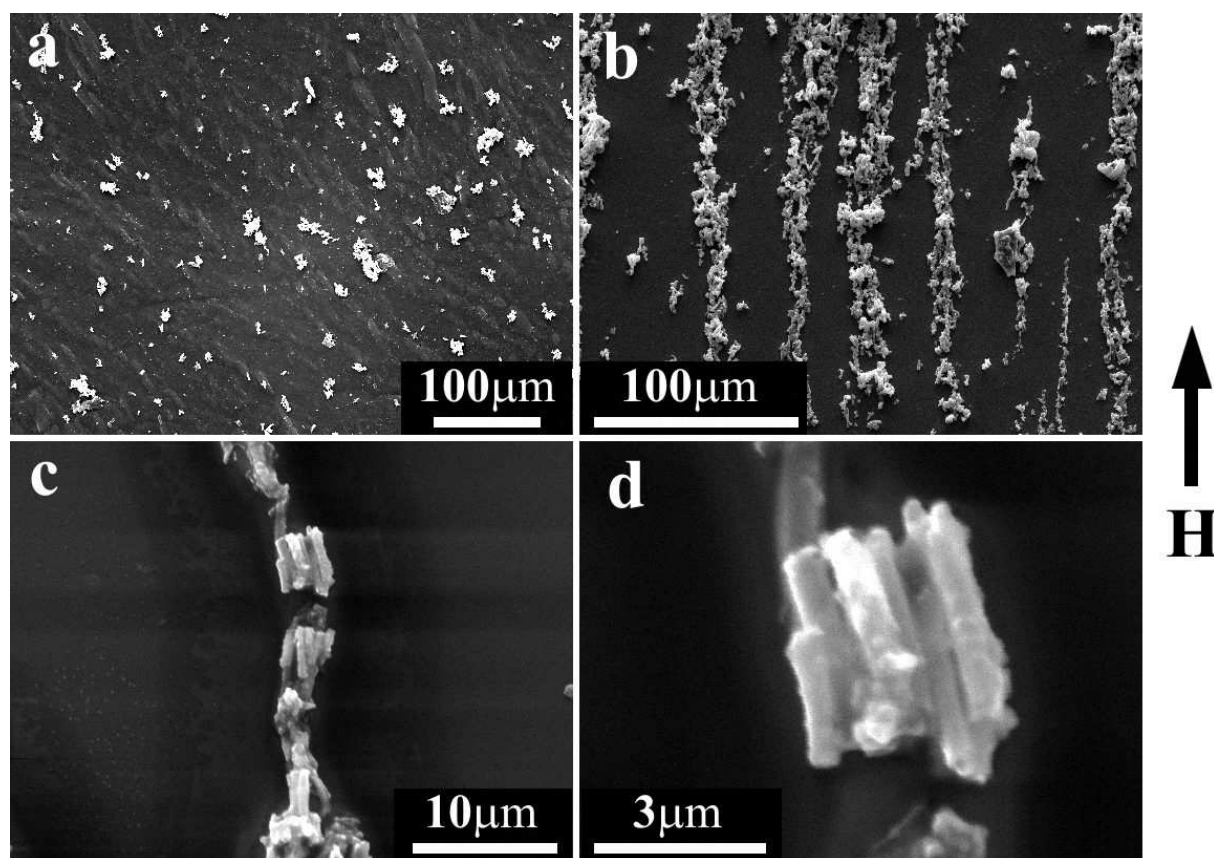


Figura 4.26: Micrografías SEM de nanotubos dispersados de LSMO: a) con $H = 0$ Oe, b) con $H = 1500$ Oe en la dirección indicada por la flecha al lado derecho de las imágenes, c) y d) son detalles del orden que adoptan las cadenas de nTs de la micrografía con 1500 Oe.

la energía magnetostática del sistema. Lo cual es una evidencia directa de la existencia de una anisotropía de forma asociada a la geometría tubular de las nanoestructuras, con su eje fácil coincidiendo con el eje de simetría de los nTs.

Una vez acondicionada la muestra, realizamos experimentos de resonancia ferromagnética (FMR) en banda X (9.5 GHz) a temperatura ambiente y variando el ángulo entre los nTs alineados

dos y el campo magnético.³³ El equipo utilizado fue un espectrómetro Bruker ESP 300 con una cavidad rectangular TE 102. Obtuvimos distintos espectros de resonancia cada 10° , de los cuales, en la figura 4.27 mostramos dos casos representativos, uno donde el campo externo está paralelo (\parallel) y otro perpendicular (\perp) a la dirección de alineación de los nTs. En esta misma figura se indica también el ancho de línea pico a pico (ΔH_{pp}) el cual es independiente de la orientación de los nTs y de aproximadamente 1500 Oe.

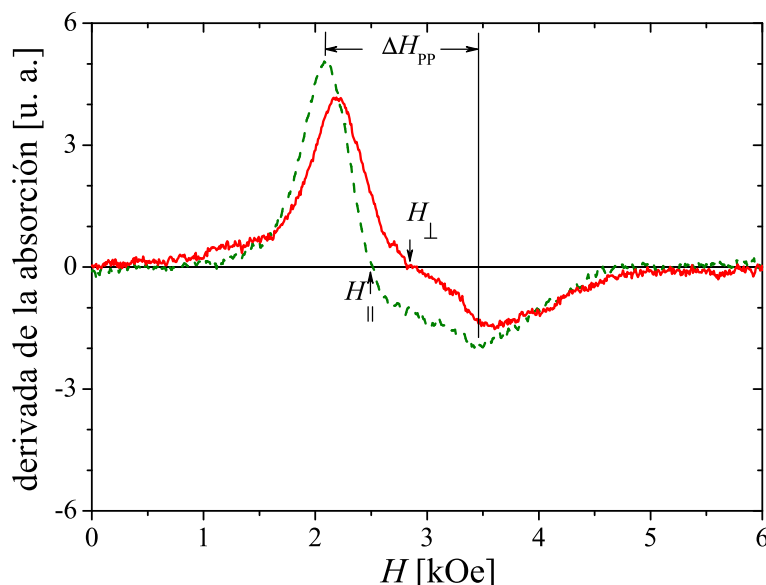


Figura 4.27: Espectros de FMR de nanotubos alineados de LSMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm. Las mediciones fueron realizadas en banda X (9.4 GHz) a temperatura ambiente. El espectro representado por una línea verde discontinua corresponde a la configuración en la cual el campo externo está paralelo al eje de simetría del nT (\parallel). El espectro representado por una línea roja continua corresponde a la configuración en la cual el campo externo está perpendicular al eje de simetría del nT (\perp).

De estas mediciones se puede obtener una gran cantidad de información, como primer punto, que los espectros \parallel y \perp sean diferentes es consistente, como mostramos y discutimos en la figura 4.26, con que los nT se alinean con el campo magnético. Esta alineación es consecuencia de una anisotropía de forma asociada a la geometría tubular, cuyo eje fácil coincide con el eje de simetría. Lo cual es consistente, según mostraremos en los próximos párrafos, con que para el caso \parallel se obtenga el mínimo valor de campo de resonancia (H_{res}).

Otro punto importante tiene que ver con la forma de línea. Podemos ver en la figura 4.27, que mas allá de las diferencias que saltan a la vista, las dos líneas tienen características comunes. Si comparamos en ambos casos el primer pico (positivo) con el segundo (negativo), podemos ver que en forma relativa el primero de ellos es más angosto y alto. Aunque aquí no lo mostramos, la

³³La rotación se realizó en el plano del sustrato que soportaba los nTs.

forma de línea de un espectro donde los nTs están aleatoriamente distribuidos tiene un ancho y forma muy similar. Podemos decir que las diferencias (como el campo de resonancia) aparecen promediadas y las características comunes (como ser la forma de línea o el ΔH_{pp}) siguen siendo las mismas. Esta forma de línea asimétrica, es comúnmente observada en sistemas con una distribución aleatoria de ejes de anisotropía uniaxial tipo *plano fácil* [139].

En nuestro caso, por más que los nTs estén parcialmente alineados, en las micrografías TEM no observamos ningún tipo de evidencia de orientación preferencial, tanto cristalina como morfológica. Esto nos permite suponer que los ejes de anisotropía de los granos que forman las paredes de los nTs están prácticamente distribuidos al azar.³⁴ De esta forma, midiendo el ΔH_{pp} podemos obtener información sobre el valor de la constante de anisotropía promedio (\bar{K}) a través de la siguiente relación [139]:

$$\bar{K} = \frac{M \Delta H_{pp}}{3}. \quad (4.10)$$

Realizando este procedimiento obtenemos $\bar{K} \simeq 1,3 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$.³⁵ Este valor es similar al estimado, a partir de las imágenes de TEM, para los granos que componen las paredes de los nTs (página 69, sección 4.3.1). Esto refuerza la hipótesis de que la forma y el ancho de línea están dados por las características de los granos que forman las nanoestructuras.

Nuestro paso siguiente será concentrarnos en las diferencias que aparecen en las líneas a medida que cambiamos el ángulo relativo entre los nTs y el campo magnético externo. A partir de estas diferencias, en algunos casos sutiles, podemos obtener la información de la geometría tubular de las nanoestructuras.

En la sección 3.4 expusimos brevemente las bases teóricas generales de la FMR, además, evaluamos las ecuaciones de Smit y Beljers (ecuación (3.35)) para el caso particular que nos compete, obteniendo para la condición de resonancia la expresión (3.38), que en los casos particulares paralelo (\parallel) y perpendicular (\perp) se transforma en las denominadas condiciones de Kittel, dadas por la expresión (3.39).

Dadas estas condiciones de Kittel, se puede ver que en el caso en que $\left(\frac{\omega}{\gamma}\right) < \frac{2K}{M}$ sólo es posible satisfacer la condición de resonancia con el campo magnético perpendicular a los nTs.³⁶ En cambio, cuando $\left(\frac{\omega}{\gamma}\right) > \frac{2K}{M}$ tendremos resonancia tanto en el caso paralelo como en el perpendicular. Teniendo en cuenta que los resultados experimentales muestran que se cumple la condición de resonancias en ambos casos, es de esperar que estemos en la situación en la que $\left(\frac{\omega}{\gamma}\right) > \frac{2K}{M}$.

³⁴Más adelante volveremos sobre este tema y mostraremos que una textura en la distribución de los ejes de anisotropía ayuda a interpretar los resultados experimentales.

³⁵En este caso utilizamos $M = 250 \text{ emu/cm}^3$ la cual corresponde al valor de magnetización a temperatura ambiente (a la cual se realizó el experimento de FMR) de un material que tenga $M = 580 \text{ emu/cm}^3$ a 0 K y que varíe con T siguiendo la dependencia de la figura 4.7 para esta misma composición.

³⁶Notar que en este caso, la constante de anisotropía uniaxial (K) corresponde a la anisotropía asociada a la forma tubular y no a los granos.

Tomando entonces de la expresión (3.39) las soluciones que satisfacen esta condición, podemos obtener el valor de K correspondiente a la forma tubular. Los valores medidos de campos de resonancia paralelo y perpendicular son $H_{\parallel} = 2503$ Oe y $H_{\perp} = 2827$ Oe, la frecuencia de microondas es $f \simeq 9,447$ GHz y teniendo en cuenta que $\omega = 2\pi f$, $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}$ y $M = 250$ emu/cm³, obtenemos $K = 2,7 \times 10^4$ erg/cm³. Este valor de K , correspondiente a la forma tubular, es aproximadamente un orden de magnitud menor al de los granos,³⁷ motivo por el cual no es fácilmente observable en las mediciones de magnetización DC de polvo de nTs. También podemos destacar, que si la reversión de la magnetización de los nTs fuera coherente, la situación sería muy distinta, ya que asumiendo una geometría de hilo infinito, el campo desmagnetizante sería $H_d = \frac{2K_s}{M} = 2\pi M \approx 1571$ Oe [89] con lo cual, $H_{\perp} - H_{\parallel} \approx \frac{3}{2}H_d \approx 2356$ Oe, mucho mayor al valor medido. Si en lugar de trabajar con la geometría de hilo infinito, realizamos las correcciones correspondientes a un tubo con la misma relación de aspecto que los nTs estudiados [140], los resultados son muy similares. En dicho caso, el campo desmagnetizante $H_d \approx 1,8\pi M \approx 1414$ Oe, y la diferencia entre H_{\perp} y H_{\parallel} seguiría siendo mucho mayor a la observada. Este valor de H_d representa el máximo de $|H_{\text{eff}}|$, correspondiente a un caso donde los nTs estén completamente aislados y la magnetización no esté frustrada por la estructura granular, sino que todos sus momentos se muevan coherentemente.

Debemos hacer una aclaración con respecto a los espectros de FMR para no dar lugar a una interpretación errónea de los resultados experimentales. Dada la frecuencia de la microonda utilizada, el campo de resonancia esperado si $g = 2$ es 3375 Oe. Sin embargo, para líneas con las características de las nuestras (anchas y asimétricas) es de esperar que el campo de resonancia, definido como el campo donde la derivada de la absorción es nula, no coincida con este valor. Este es un hecho usual en el ámbito de las manganitas, sin embargo, vale la pena aclarar que este efecto no está relacionado con que el valor de g difiera de 2 [141]. En nuestro caso,³⁸ al encontrarnos en la situación $\left(\frac{\omega}{\gamma}\right) \gg \frac{2K}{M}$, la relación entre $H_{\perp} - H_{\parallel}$ y K será la misma sin importar como está definido H_{res} o la relación que exista entre H_{\perp} , H_{\parallel} y g .

En la figura 4.28 mostramos gráficamente la relación de dispersión (ecuaciones (3.39)) evaluada para los valores experimentales de nuestro caso particular. La línea verde discontinua corresponde a la configuración \parallel , mientras que la roja continua a la \perp . También indicamos el valor de $\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)_{\text{Exp}}$ correspondiente a la frecuencia de la microonda utilizada y los campos (H_{\parallel} y H_{\perp}) que satisfacen las condiciones de Kittel para la resonancia. Asimismo, el valor de $|H_{\text{eff}}| = 2K/M$ señalado en la figura corresponde a un valor de 215 Oe.

Tanto en la figura 4.27 como en la 4.28 están representados los dos casos extremos (\parallel y \perp), sin embargo, entre estos dos casos particulares es posible encontrar la condición de resonancia si se satisface la ecuación (3.38). Dicha igualdad la podemos reescribir suponiendo $\phi = \phi_H$ (lo

³⁷Estimado a partir de las imágenes de TEM ($\approx 3,2 \times 10^5$ erg/cm³) o calculado midiendo el ΔH_{pp} de los espectros de FMR ($\approx 1,3 \times 10^5$ erg/cm³).

³⁸ $\left(\frac{\omega}{\gamma}\right) = 2718$ Oe y $\frac{2K}{M} = 215$ Oe

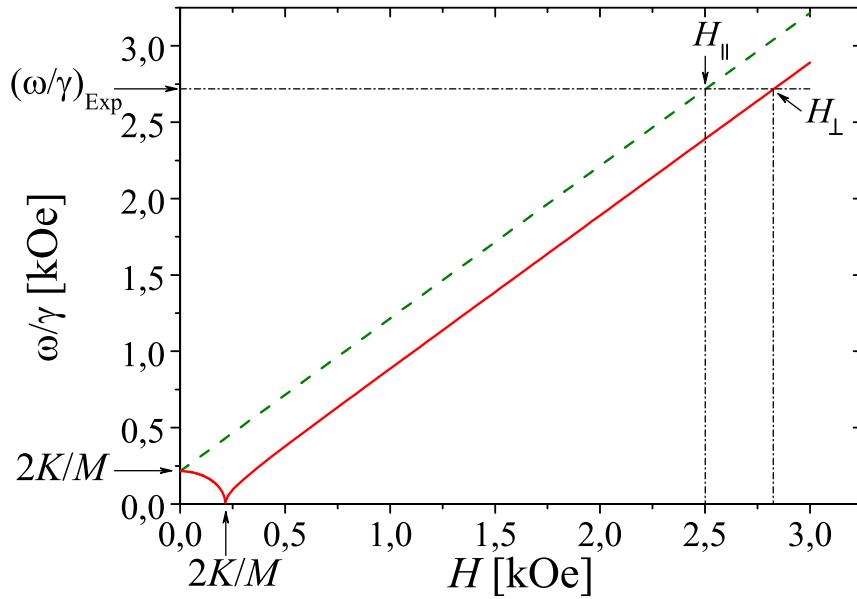


Figura 4.28: Relación de dispersión para el caso particular de los nTs alineados de LSMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm. La línea verde discontinua corresponde a la configuración \parallel , mientras que la roja continua a la \perp . Se indica el valor de $\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)_{\text{Exp}}$ correspondiente a los 9.4 GHz de la microonda utilizada (banda X), como así también los campos que satisfacen la condición de resonancia H_{\parallel} y H_{\perp} .

cual se cumple en sistemas con baja anisotropía) y obtener la relación de dispersión dada por la siguiente expresión:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = (H - H_{\text{eff}} \cos^2 \phi) (H - H_{\text{eff}} \cos(2\phi)), \quad (4.11)$$

donde el campo efectivo lo habíamos definido como $H_{\text{eff}} = -2K/M$.

Con el objetivo de refinar el valor de K correspondiente a la forma tubular, incluyendo una mayor cantidad de datos experimentales y no solamente la de los casos extremos, realizamos mediciones de espectros de resonancia cada 10° entre 0° y 360° .³⁹

En la figura 4.29 mostramos los resultados para el H_{res} (determinado de la misma forma que lo hicimos en la figura 4.27) en función del ángulo relativo entre el campo y el eje de simetría de los nTs. Ahí mismo incluimos el ajuste realizado a partir de la forma funcional de la ecuación (4.11). Podemos ver que el H_{res} tiene un máximo en 90° y una periodicidad de 180° . Según mencionamos recientemente, esta dependencia es la esperada para una anisotropía uniaxial con el eje fácil colineal al eje de simetría de los nTs alineados.

³⁹En particular, alrededor de 0° y 90° las mediciones las realizamos cada 5° .

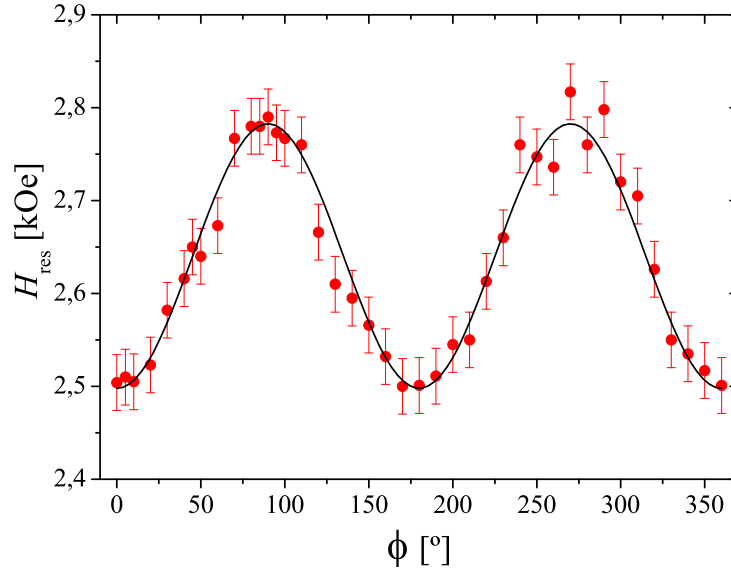


Figura 4.29: H_{res} en función del ángulo relativo entre el eje de simetría de los nTs y el campo magnético externo. Los círculos llenos son los resultados experimentales y la línea continua está dada por el ajuste realizado con la ecuación (4.11). En todos los casos los datos corresponden a los nTs de LSMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm y alineados siguiendo el protocolo descrito en el texto.

Esta dependencia angular de H_{res} puede ser bien descrita por la ecuación (4.11). A partir de ello realizamos un ajuste numérico⁴⁰ de los datos experimentales obteniendo como resultado $K = 2,3 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$. Este valor, naturalmente muy próximo al calculado solamente a partir de los espectros paralelo y perpendicular corresponde a la anisotropía asociada a la forma tubular de las nanoestructuras.

Por último, con el objetivo de verificar que las diferencias observadas tanto en la figura 4.27 como la 4.29 se deben a la forma tubular y no a las cadenas de nTs (mostradas en la figura 4.26) interactuando entre ellas, es que realizamos mediciones de FMR fuera del plano del sustrato que hace de soporte mecánico de los nTs. En todos los casos obtuvimos los mismos resultados que al realizar la rotación en el plano, sin observar ninguna evidencia de interacciones entre nTs.

Con posterioridad al análisis de los resultados que expusimos en los párrafos precedentes de esta sección, en colaboración con el Dr. A. Butera⁴¹ se llevó a cabo la simulación de los espectros de FMR de estos nTs. Los detalles técnicos se pueden encontrar en [142] y las referencias que allí se citan, sin embargo aquí destacamos los resultados relevantes.

Como primer punto podemos resaltar que las características más importantes del conjunto

⁴⁰Dado que la ecuación (4.11) es cuadrática en H , para realizar el ajuste, primero encontramos sus raíces y descartamos la que carece de sentido físico. Una vez hecho esto, ajustamos los datos experimentales con la expresión resultante $H_{\text{res}} = f(\phi)$.

⁴¹Laboratorio de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche.

de espectros experimentales, con respecto a la forma de línea y la dependencia angular del H_{res} , pueden ser descritas suponiendo un conjunto de partículas no interactuantes con anisotropías uniaxiales del tipo *plano fácil* cuyos ejes estén distribuidos de una forma particular. Al suponer que las partículas están achatadas (con forma de plano) sobre la superficie de los nTs, la normal a dicho plano está dada por una distribución cuyo máximo coincide con la normal a la pared de los nTs. En este modelo, el ancho de la distribución de direcciones de los ejes de anisotropía es uno de los parámetros de ajuste y puede llegar a tomar valores grandes. En la referencia [142], para los nTs aquí discutidos, el ancho de la distribución gaussiana es de $\frac{\pi}{3}$, con lo cual, los ejes de anisotropía no se encuentran distribuidos en forma totalmente aleatoria, sino preferencial.

Otra característica relevante de las simulaciones es la gran distribución, no solo de las direcciones de los ejes de anisotropía, sino también de valor de magnetización de cada grano, ambas derivan en el gran ancho de línea observado $\Delta H_{\text{pp}} \approx 1500$ Oe. Tener en cuenta estas distribuciones es fundamental si se quiere alcanzar una comprensión acabada de la forma de línea del espectro de FMR.

Debemos resaltar que en este contexto, desde el punto de vista magnético, el origen de la estructura tubular reside en la orientación parcial de los ejes de anisotropía y no algún tipo de interacción entre granos, ya que explícitamente fueron omitidas. Simplemente teniendo en cuenta una textura morfológica para los granos que conforman las paredes de los nTs es esperable obtener una dependencia angular como la de la figura 4.29, sin la necesidad de recurrir a una interacción que vincule un grano con otro y le confiera características tubulares a la respuesta magnética. Con esto no queremos negar la existencia de las interacciones, ya que de las mediciones de remanencia es claro que están presentes y son de origen dipolar, sin embargo, ellas no necesariamente son las responsables totales o parciales de la dependencia angular de las mediciones de FMR.

4.3.6. Diagramas FORC

Sobre la base de lo expuesto en la sección 3.3.5, describiremos la obtención y características de los diagramas FORC de estas nanoestructuras.

En forma rigurosa, el único caso en el que el modelo clásico de Preisach, comentado en la sección 3.3.5, produce una función distribución que es estrictamente igual a la distribución FORC, es cuando se tiene un sistema de partículas monodominio, no interactuantes y a $T = 0$ K. Sin embargo, para un sistema de partículas monodominio la función distribución FORC y la de Preisach describen la distribución de campos coercitivos de las partículas y a la distribución de campos locales de interacción. Además, según destacan Pike y colaboradores [118], una de las bondades de este método es que, en comparación con el de las curvas δm , arroja en forma cuantitativa una caracterización más precisa de las interacciones, principalmente en aquellos casos donde la curva δm no es en su totalidad positiva o negativa.

A partir de esto y a pesar de que en nuestro caso $\delta m \leq 0$ para todo H , es que comenzamos a explorar las distribuciones FORC de las nanoestructuras de LSMO y LCMO.

Como primer punto realizamos mediciones a temperatura constante de curvas inversas de primer orden con un valor de campo máximo $H_S = 1500$ Oe, variando el campo de inversión H_a comprendido en el intervalo $-1500 \text{ Oe} \leq H_a \leq 1500 \text{ Oe}$ y con pasos de 50 Oe.

En la figura 4.30 mostramos los resultados correspondientes a los nTs de LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm a $T = 90$ K.

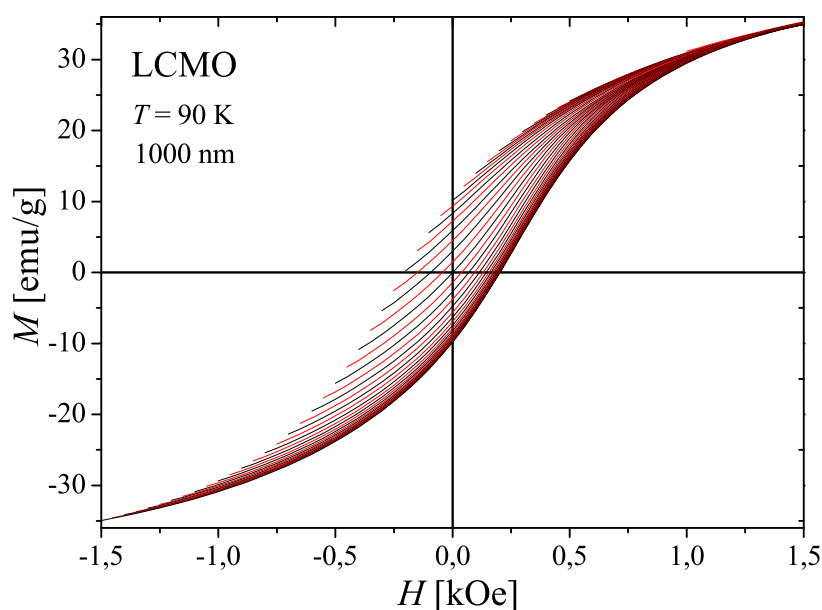


Figura 4.30: Curvas inversas de primer orden correspondientes a los nTs de LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm a $T = 90$ K.

Una vez obtenido este conjunto de datos, hay que pasar a la etapa de procesamiento de los mismos.

Según mostramos en la sección 3.3.5, la distribución FORC está dada por una derivada segunda cruzada (ecuación (3.32)). Con los datos en crudo, la realización de la derivada según H es directa, ya que es la variable natural de la medición, sin embargo, es necesario también realizar la derivada con respecto de H_a la cual no es tan directa, ya que entre otras cosas implica de calcular los cambios entre distintas mediciones.

Por este motivo programamos una rutina en el entorno de cálculo *Mathematica*⁴² el cual se encarga de construir una matriz de 61 x 61 donde se cargan en forma adecuada los datos de los archivos de las mediciones.⁴³ Luego, realizamos la derivada doble cruzada de la ecuación (3.32) y finalmente exportamos los datos para acondicionar los gráficos con el software *Origin*⁴⁴.

⁴²Versión 5.1 del software *Wolfram Mathematica*© de Wolfram Reserch Inc.

⁴³Previamente interpolamos las mediciones para que todas coincidan en el eje de las ordenadas.

⁴⁴Versión 8.0 del software *Origin*© de OriginLab corporation.

De esta forma, las distribuciones obtenidas son como la de la figura 4.31. En este caso, a modo de presentación, se muestran los mismos datos de distinta forma con el objetivo de que en esta primera figura se aprecien sus características cualitativas.

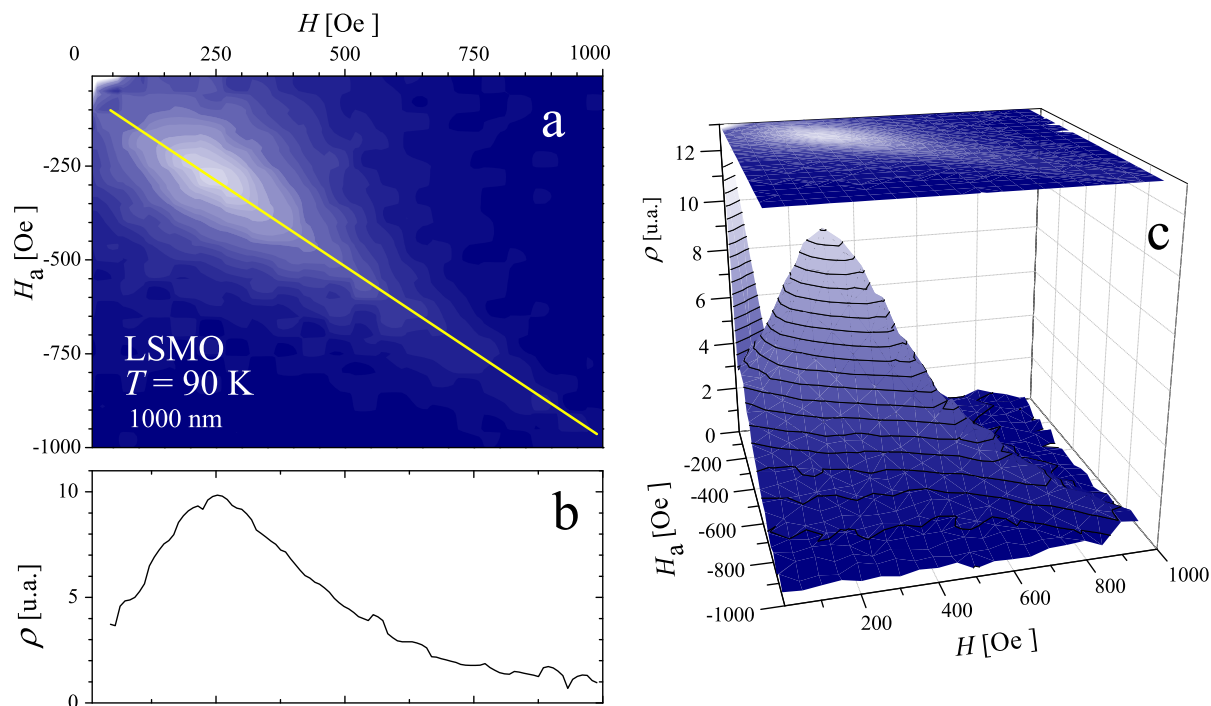


Figura 4.31: Distribución FORC correspondiente a nTs de LSMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm a $T = 90$ K. a) Curvas de nivel de la distribución FORC en función de las coordenadas (H , H_a). b) Perfil de la distribución FORC a lo largo de la línea mostrada en las curvas de nivel del panel a). c) Vista tridimensional de la distribución FORC. La proyección en la parte superior del panel c) corresponde a los resultados mostrados en el panel a).

En esta figura, los datos corresponden a nTs de LSMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm a $T = 90$ K, sin embargo, la descripción de los próximos párrafos es común a todas las muestras estudiadas. Podemos ver en ambos paneles que la distribución FORC consiste en un pico prominente centrado en alguna coordenada (H , H_a). En el panel a), la línea amarilla en la distribución FORC señala la región de corte cuyo perfil se muestra en el panel b), en función de la variable H . En el cuadro c), presentamos una vista tridimensional de la distribución FORC y la correspondiente proyección en el plano (H , H_a).

Con respecto a estos diagramas debemos hacer dos aclaraciones de índole general. Por un lado, estamos mostrando sólo la región de interés, ya que los campos de medición (tanto H como H_a) fueron entre ± 1500 Oe. Por otro, el marcado aumento que se observa al aproximarse al origen de coordenadas es un artificio numérico que se debe a la discontinuidad existente debido a que H es estrictamente mayor que H_a .

A continuación, pasamos a describir más puntualmente las características de las distribuciones FORC. Tal cual mostramos en la sección 3.3.5 (página 49), es útil interpretar estos diagramas en términos de campos coercitivos h_c y de interacción h_i , los cuales están vinculados a H y H_a por medio de una transformación lineal.⁴⁵ Por este motivo, para facilitar la visualización es que en el resto de los diagramas de distribuciones FORC se representan no solo los ejes H y H_a , sino también h_c y h_i a 45° .

En la figura 4.32 mostramos las distribuciones correspondientes a nTs de LSMO (panel izquierdo) y LCMO (panel derecho) sintetizados en moldes con poros de 1000 nm a $T = 90$ K. Aquí, una de las primeras cosas que podemos notar es que ambos diagramas son muy similares.

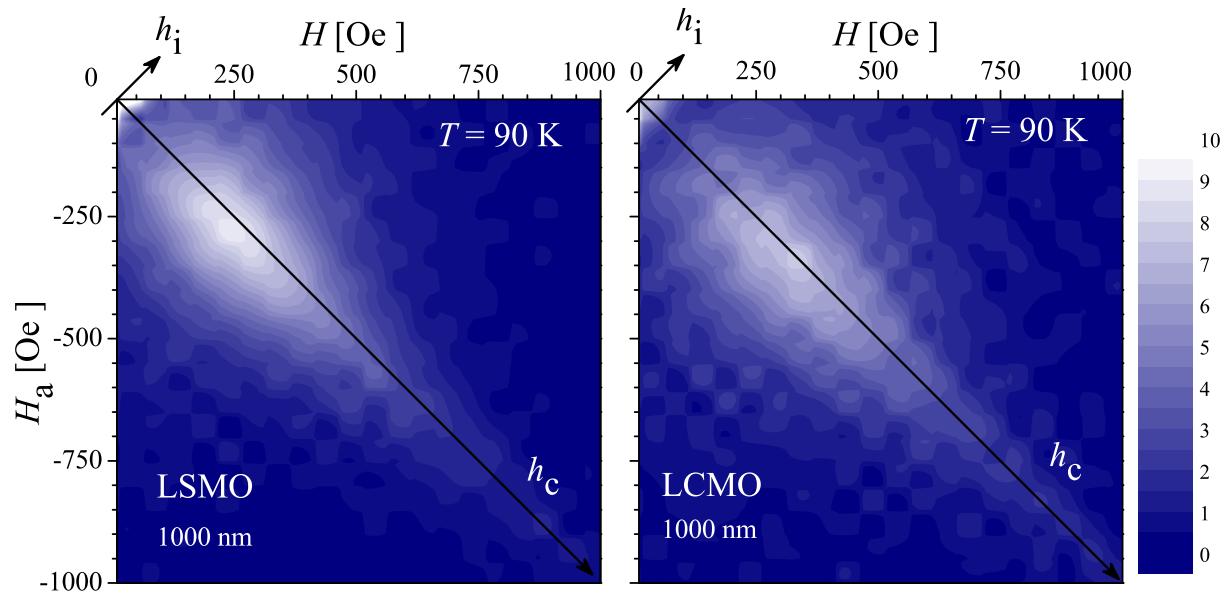


Figura 4.32: Distribuciones FORC, realizadas a $T = 90$ K, correspondientes a nTs de LSMO (panel izquierdo) y LCMO (panel derecho). En ambos casos sintetizados en moldes con poros de 1000 nm.

Este fenómeno, no sólo ocurre en este caso, sino que es común a todas las nanoestructuras estudiadas. Esto nos dice, como ya mostramos por otras vías, que a grandes rasgos las propiedades magnéticas de estos sistemas son muy similares.

En todos los casos observamos una gran dispersión de h_c y h_i la cual se refleja en el gran ancho a mitad de altura del pico de la distribución, Δh_c y Δh_i respectivamente.

En el caso particular de las distribuciones de la figura 4.32 los valores que obtuvimos son:

LSMO: $h_c = 372$ Oe, $\Delta h_c = 476$ Oe, $h_i = -25$ Oe y $\Delta h_i = 238$ Oe.

LCMO: $h_c = 470$ Oe, $\Delta h_c = 522$ Oe, $h_i = -14$ Oe y $\Delta h_i = 255$ Oe.

⁴⁵Esta transformación, en esencia es una rotación de 45° .

La tendencia observada en h_c es la misma que se manifiesta en mediciones convencionales de H_C mostradas en la figura 4.18. Notablemente la diferencia entre ambas composiciones (tanto para h_c como para H_C) es de aproximadamente 100 Oe. Lo que no es claro es el motivo del desfase de alrededor de 200 Oe entre los valores de H_C y el máximo de h_c . Probablemente la única forma de acceder a la explicación de esta diferencia sea realizando simulaciones micromagnéticas de estos sistemas.

Por otro lado, basados en las simulaciones numéricas de Pike y colaboradores [118], podemos destacar que la gran distribución que observamos en h_i se debe a las características del campo de interacciones. Nuestros resultados avalan que estamos en presencia de un campo local constante en cada sitio pero que varía aleatoriamente de una partícula a otra.

Con respecto a los valores de h_i , la mayoría de los autores asocian un pequeño desplazamiento en el campo de interacción a un problema de offset del magnetómetro. En nuestro caso, las curvas de magnetización, correspondientes a los distintos diagramas, fueron medidas días diferentes y bajo distintas calibraciones. Con lo cual es poco probable que este corrimiento esté asociado sólo a un problema de este tipo. De todas formas el valor, en todos los casos negativos, es al menos un orden de magnitud menor que el de Δh_i , con lo cual es muy difícil determinar si corresponde a una característica genuina del sistema.

Las características que acabamos de resaltar están presentes, en mayor o menor medida, en todos los casos analizados. En general, el efecto de ensanchamiento del pico (producto de la naturaleza del campo de interacciones) es dominante. El hecho de que las interacciones varíen aleatoriamente de una partícula a otra es razonable de imaginar si tenemos en cuenta la gran dispersión en las constantes de anisotropía y magnetización neta de cada monodominio, debido fundamentalmente a la gran ancho de la distribución de tamaño y forma de las partículas.

Un último comentario que podemos hacer con respecto a la figura 4.32 tiene que ver con la magnitud de las interacciones en cada uno de los casos. Para el LSMO, la altura del pico es mayor indicando que las interacciones son levemente mayores y están más concentradas en torno al valor del pico. Esto lo podemos asociar, al igual que en el caso de las curvas δm , a las características estructurales de la MDL.

El próximo caso que analizaremos corresponde a la figura 4.33. Allí mostramos el diagrama FORC del polvo de nP de LCMO realizado a partir de mediciones a 90 K. A modo de comparación, en la misma figura agregamos el diagrama FORC correspondiente a los nTs sintetizados en moldes con poros de 1000 nm realizado en las mismas condiciones. En este caso, son válidos todos los comentarios de índole general realizados previamente. Sumado a esto, encontramos una menor dispersión Δh_i , la cual podría estar asociada al hecho de que estas partículas, a diferencia de las que componen los nTs, no fueron confinadas durante el proceso de síntesis. Sin embargo serían necesarias más mediciones para concluir fehacientemente esto. Al igual que en el caso anterior, la diferencia en los valores de h_c tiene la misma tendencia que H_C .

Una situación similar encontramos al comparar mediciones a distinta temperatura. En la figura 4.34 mostramos los resultados obtenidos para las distribuciones FORC correspondientes a

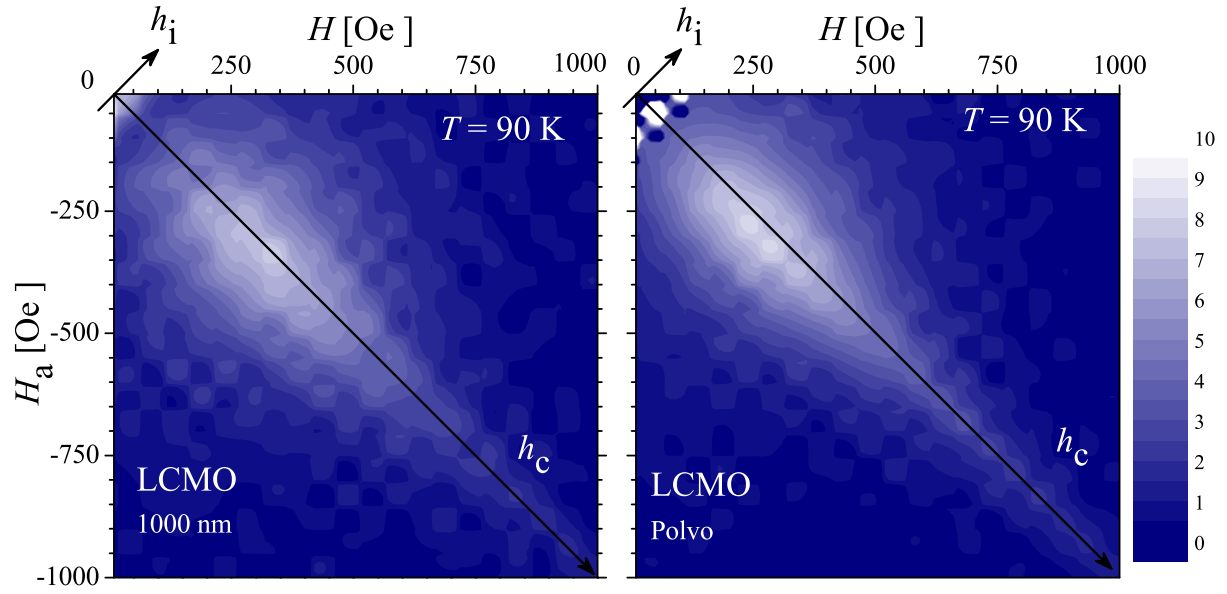


Figura 4.33: Distribuciones FORC correspondiente a polvo de nanopartículas (panel derecho) y nTs de LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm (panel izquierdo). En ambos casos, la temperatura de las mediciones es 90 K.

nTs de LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm a $T = 90$ K (panel izquierdo) y 150 K (panel derecho). En esta figura podemos observar que el valor de h_c disminuye a medida que aumenta la temperatura, tal cual lo esperado. Notablemente, Δh_c casi no varía indicando que este parámetro está ligado a características de la muestra independientes de la temperatura, por ejemplo de tipo morfológico.

4.4. Conclusiones sobre las nanoestructuras de LSMO y LCMO

A lo largo de este capítulo mostramos las características más relevantes de un vasto conjunto de nanoestructuras de manganitas FMs. Debido a la gran cantidad de bibliografía y conocimiento de las propiedades en estado masivo, las dos composiciones elegidas fueron $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) y $\text{La}_{0.66}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO). A partir de esto fueron sintetizadas, casi en su totalidad por nuestros colaboradores del CAC, distintas muestras en moldes con poros cuyo diámetro nominal iba entre 100 nm y 1000 nm. Además, para ambos casos y a modo de referencia, se sintetizaron muestras de polvo de nPs con similar tamaño de grano.

Desde el punto de vista morfológico, mostramos que ambas composiciones presentan una estructura tubular para diámetros de poro superior a cierto umbral y cilíndrica para diámetros menores, dicho umbral está entre 100 nm y 200 nm. Además, existe una estructura granular, cuya dimensión característica es del orden de 20 nm y presenta una dispersión de alrededor del 20 %. En la tabla 4.1 mostramos los parámetros morfológicos más relevantes para cada uno de

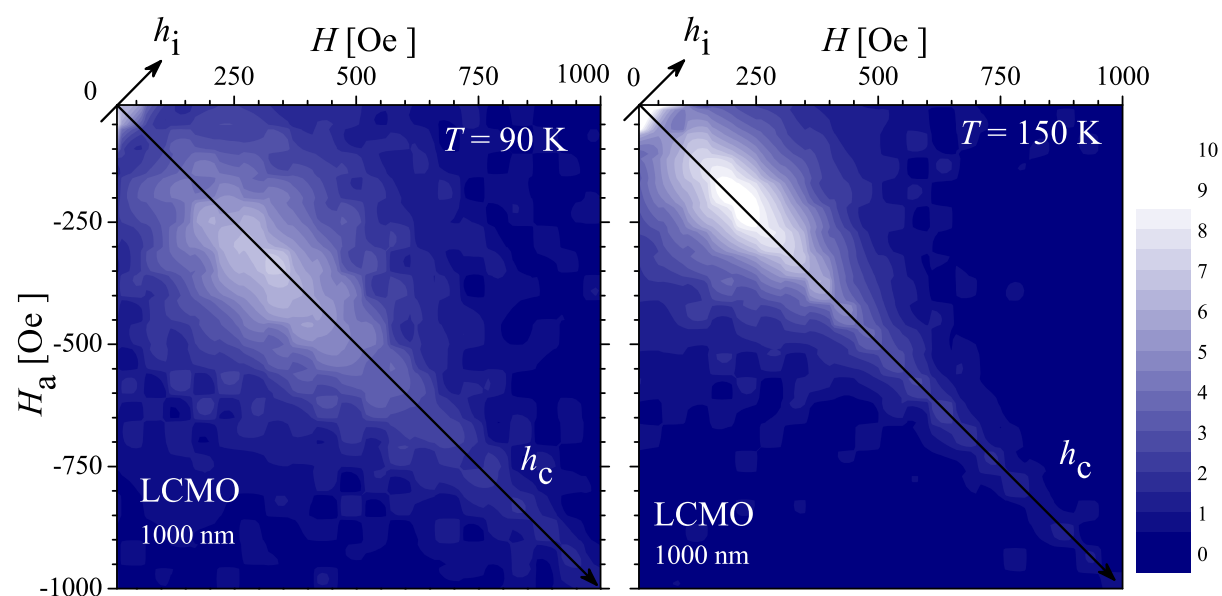


Figura 4.34: Distribuciones FORC correspondientes a nTs de LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm a $T = 90$ K y 150 K.

los casos. También mostramos, valiéndonos de diagramas de difracción de electrones, que la orientación cristalina de los granos es aleatoria.

Desde el punto de vista magnético, realizamos una caracterización variada y profunda de todas las muestras. Mostramos que ambas composiciones se encuentran en un estado PM para temperaturas mayores a T_C y FM para temperaturas menores. Observamos que cuando estos óxidos son nanoestructurados los cambios en la T_C son pequeños pero el resto de sus propiedades magnéticas son notablemente afectadas. En forma adicional a los datos estructurales obtenidos por DRX, el hecho de que en estas muestras la T_C sea muy similar a la del compuesto en estado masivo, confirma que la estequiometría es la correcta.

Determinamos que los granos que constituyen las paredes de los nTs tienen un tamaño menor que el tamaño crítico para la formación de multidominios. Como consecuencia de ello, cada partícula que constituye el nT es un monodominio magnético. Esto lo corroboramos de diversas formas, en particular, haciendo experimentos de relajación magnética y remanencia DCD. A partir de esto estimamos el volumen de material que está asociado al monodominio magnético obteniendo dentro de las incertezas el mismo tamaño que los granos cristalinos.

El valor de magnetización de saturación, cercano a la mitad del valor intrínseco de cada uno de los compuestos en estado masivo, sugiere la existencia de una capa magnéticamente muerta de aproximadamente 2 nm de espesor. Mostramos evidencias directas de la MDL a través de micrografías TEM como las de la figura 4.9. En estas imágenes es clara la presencia de una región amorfa en la superficie de los granos, cuyas dimensiones coinciden con los valores estimados a partir de mediciones magnéticas. En particular, los valores que obtuvimos para el espesor de

la MDL son muy similares a los reportados en compuestos de este tipo por distintos autores [18, 58, 127].

Otro efecto importante de la MDL sobre las propiedades magnéticas, tiene que ver con las interacciones entre los granos que componen las nanoestructuras. Esta zona, donde se halla alterado el orden magnético y eventualmente el estructural, obstaculiza la propagación de las interacciones de intercambio directo entre los granos haciendo que los monodominios se encuentren prácticamente desacoplados. Gracias a esto pudimos interpretar muchas de las características de estos sistemas en términos del modelo de Stoner-Wohlfarth.

Mostramos que la dependencia de H_C con \sqrt{T} es lineal en todos los casos y que para las muestras de LSMO existe un rango de temperaturas en el cual el sistema se encuentra en estado SPM. En este rango, donde H_C es nulo pero M_0 claramente no, mostramos que las curvas de magnetización en función de campo magnético las podemos describir por una función de Langevin, teniendo en cuenta que la dependencia de los momentos magnéticos con la temperatura corresponde a la de la magnetización del compuesto. A temperaturas menores, debido al aumento de la magnetización y la disminución de la agitación térmica, estas nanoestructuras pasan del régimen SPM al régimen bloqueado.

En todos los casos observamos en los ciclos de histéresis dos contribuciones a la magnetización del sistema. Una de las componentes domina el comportamiento de los ciclos para valores pequeños de campo magnético, su aporte se satura en torno a 2 kOe y está asociada a los monodominios que constituyen los carozos FM de los granos cristalinos. La otra componente presenta una dependencia altamente lineal con campos magnéticos de hasta 10 kOe, y no se satura hasta incluso los máximos valores alcanzados (70 kOe). Corresponde a la fracción del material donde no logra desarrollarse el orden FM de largo alcance dentro de la MDL. Una característica llamativa de la contribución de alto campo (χ_{HF}) es que, dentro de la incerteza experimental, no se observa ninguna dependencia con la temperatura. Este comportamiento nos permite afirmar, por más que la dependencia con el campo magnético sea lineal, que el estado de la MDL no es PM, ya que no sigue una ley de Curie. En particular, se pueden interpretar los resultados acudiendo a la presencia de pequeños conglomerados FMs (de entre 0,5 y 2 nm³) acoplados en forma AFM entre sí.

Mostramos que las nanoestructuras de LCMO tienen una χ_{HF} mayor que las de LSMO, lo cual asociamos a diferencias en las características estructurales de la MDL, ya que en general en las micrografías de LCMO encontramos una zona amorfa levemente mayor que en las de LSMO.

Otro hecho destacable que observamos en los ciclos de histéresis tiene que ver con la estructura de la MDL. Mostramos en la figura 4.19 que a medida que aumenta el campo máximo alcanzado en el ciclo, la curva virgen deja de estar contenida en este y pasa a quedar por fuera. Esto lo asociamos al aumento en la cantidad total de material que aporta a la magnetización del sistema. Acorde con los resultados experimentales, el origen de esto puede estar asociado a la acción del campo magnético sobre los conglomerados FMs que se encuentran en la superficie de los granos. Debido al gran desorden estructural en la MDL, el conjunto de agregados FMs

acoplados en forma AFM debe constituir un sistema parcialmente frustrado, ya que difícilmente se pueda acceder a la situación óptima para todos los enlaces. Esto explica el aumento parcialmente irreversible de la magnetización, ya que el efecto de H sobre la MDL lleva a que los conglomerados se reordenen y/o cambien sutilmente de tamaño haciendo que el momento neto aumente.

A través de los experimentos de magnetización remanente isotérmica (IRM) y desmagnetización DC (DCD) mostramos que los monodominios, a pesar estar prácticamente desacoplados, interactúan y lo hacen claramente en forma dipolar. Encontramos que las interacciones son muy similares para las nanoestructuras sintetizadas en moldes con poros de distinto diámetro nominal, e inclusive con la muestra de polvo. Observamos una pequeña diferencia entre las interacciones presentes en los nTs de LSMO y LCMO, aunque la magnitud de esta no permite ser concluyente, nosotros la asociamos a las diferencias en las características estructurales de la MDL.

Estas interacciones serían las responsables de la diferencia entre el valor de H_C medido y el valor teórico esperado si la inversión de la magnetización se diera en forma coherente en toda la nanoestructura. Es de esperar en esta situación, que en ausencia de campo la configuración de los momentos magnéticos de los granos a lo largo del eje de simetría del tubo sea de tipo *fanning* cuyo origen reside en la interacción dipolar [89]. Esta configuración, en la cual los momentos magnéticos de los monodominio están alternados, da como resultado una pequeña magnetización neta a lo largo del eje del tubo, justificando de esta forma los pequeños valores de la anisotropía de forma asociada a la geometría tubular.

Realizando experimentos de FMR en muestras con nTs parcialmente alineados de LSMO pudimos profundizar el conocimiento de este tipo de sistemas. Mostramos que la variación angular de los espectros de resonancia se puede interpretar al menos de dos formas sutilmente diferentes. En una de ellas, el carácter tubular se lo confieren las interacciones dipolares entre los granos que componen las paredes de los nTs, y no existe la necesidad de introducir ningún tipo de textura. En cambio, en el segundo caso, el carácter tubular viene dado por una orientación preferencial de los ejes de anisotropía de los granos, sin la necesidad de introducir interacciones entre ellos. En este contexto es razonable suponer que los dos efectos (textura e interacciones) están presentes en los sistemas reales y que ambos aportan en distintas proporciones a los resultados experimentales. En todos los casos, más allá de cada aporte por separado, la *anisotropía efectiva* es aproximadamente un orden de magnitud menor que la anisotropía de forma de los granos que constituyen los nTs.

Finalmente el análisis de los diagramas FORC nos permitió, como resultado más importante, caracterizar el campo de interacciones. Las evidencias experimentales, en el contexto del modelo formulado por Pike y colaboradores [118], indican que estamos en presencia de un campo local que varía aleatoriamente de una partícula a otra. Esto manifiesta que no solamente el carácter granular de las nanoestructuras, sino que su distribución de tamaños y formas, están jugando un papel importante.

En los momentos de crisis, sólo la imaginación es más importante que el conocimiento.

Albert Einstein, 1879 - 1955 d. C.

5

Nanoestructuras de $\text{La}_{0,325}\text{Pr}_{0,300}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$

Históricamente, la primera serie de nanoestructuras que sintetizamos fue de composición $\text{La}_{0,325}\text{Pr}_{0,300}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$ (LPCMO). Para poder estudiar cómo afectaba el método de llenado de los poros al producto final, se realizaron distintas síntesis utilizando los métodos de llenado asistido (LI-A) y llenado por capilaridad (LI-C) descritos en la sección 3.1. En este capítulo mostraremos los resultados de los estudios realizados sobre este tipo de nanoestructuras.

5.1. Síntesis de las nanoestructuras de LPCMO

Una solución de nitratos 0,5M, estequiométrica para la fórmula de $\text{La}_{0,325}\text{Pr}_{0,300}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$ fue preparada por disolución en agua pura de los siguientes reactivos analíticos:

• $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, • $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, • $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, • $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
la cual se mantuvo con un pH ácido para evitar la precipitación del óxido de manganeso.

Partiendo de esta solución y siguiendo el protocolo de síntesis descrito en la sección 3.1 se sintetizaron, utilizando los métodos LI-A y LI-C, nanoestructuras de LPCMO en moldes con poros de 50, 100, 200 y 1000 nm de diámetro nominal.

También se realizó una síntesis de polvo de partículas con la misma solución, pero sin la utilización del molde de policarbonato, con el objetivo de observar la morfología y propiedades físicas de las partículas que son sintetizadas sin estar confinadas dentro del canal del poro.

El estudio de los difractogramas de rayos X obtenidos para estas muestras¹ nos revela una celda ortorrómbica (en el grupo espacial $Pnma$) de parámetros de red $a = 0.5446$ nm, $b = 0.7683$ nm y $c = 0.5449$ nm. En la figura 5.1 se muestran los difractogramas de las distintas nanoestructuras de LPCMO en el intervalo $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$. En todos los casos, se observaron picos de difracción mucho más anchos que el límite instrumental, debido al pequeño tamaño cristalino.

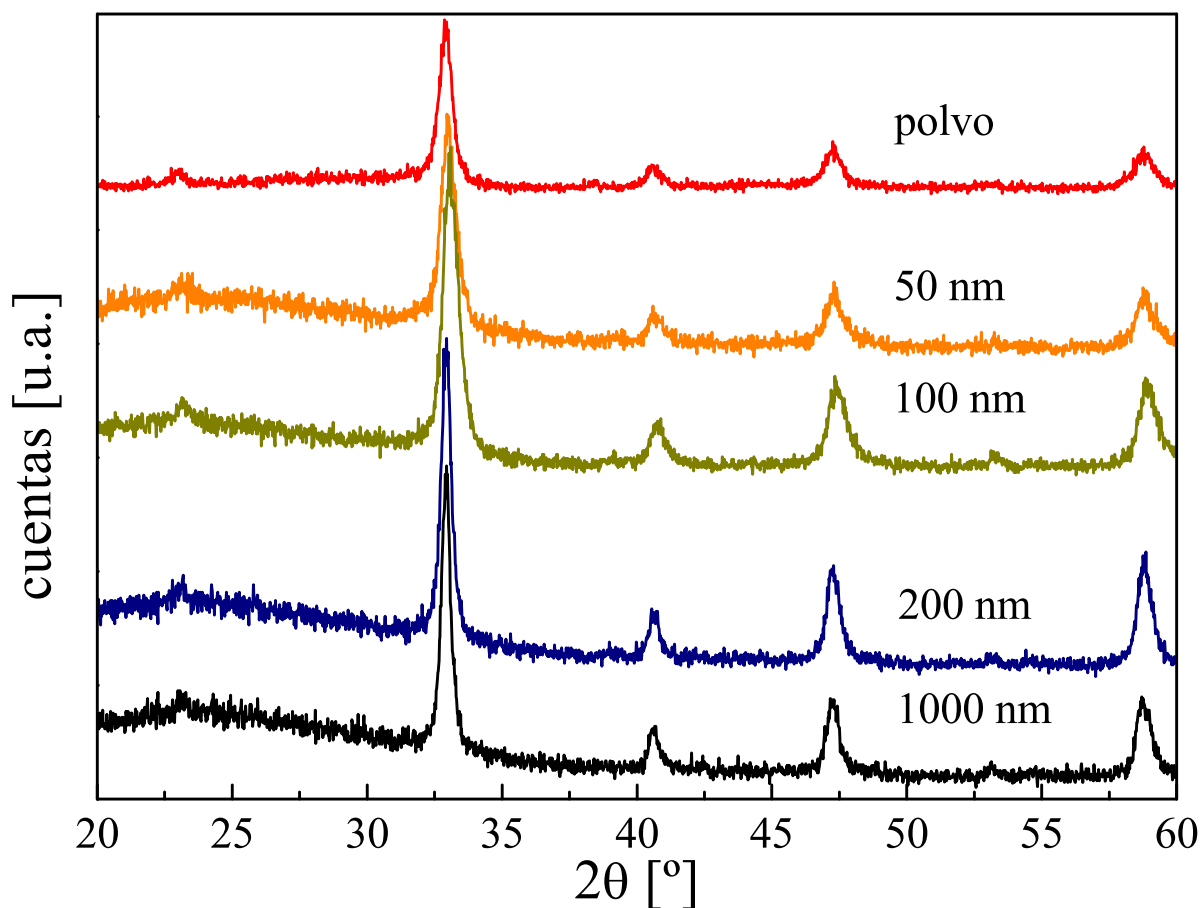


Figura 5.1: Difractogramas de nanoestructuras de LPCMO obtenidos por el método LI-A en moldes con distinto tamaño de poro. También se muestra el difractograma del polvo para poder comparar.

5.2. Morfología de las nanoestructuras de LPCMO

Una vez que obtuvimos la fase deseada mediante la caracterización por DRX, continuamos el estudio morfológico mediante microscopía electrónica. Al igual que en el capítulo 4, nos

¹Este estudio fue llevado a cabo en el Centro Atómico Constituyentes (CAC) por la Dra. A. G. Leyva, en un difractómetro Phillips X-Pert trabajando con radiación $\text{Cu K}\alpha$ de $\lambda = 1,54056$ Å.

basamos en micrografías tomadas en los microscopios (SEM) Philips XL30 con filamento de LaB_6 , Philips 515 con filamento de W y el microscopio (TEM) Philips CM200 con lente objetivo *ultratwin*, voltaje de aceleración de 200 kV y filamento de LaB_6 . La técnica de preparación de las muestras, para observarlas en el microscopio, es la que describimos en la página 60.

En la figura 5.2 se muestra una imagen representativa del tipo de nanoestructuras que se obtienen mediante esta síntesis.

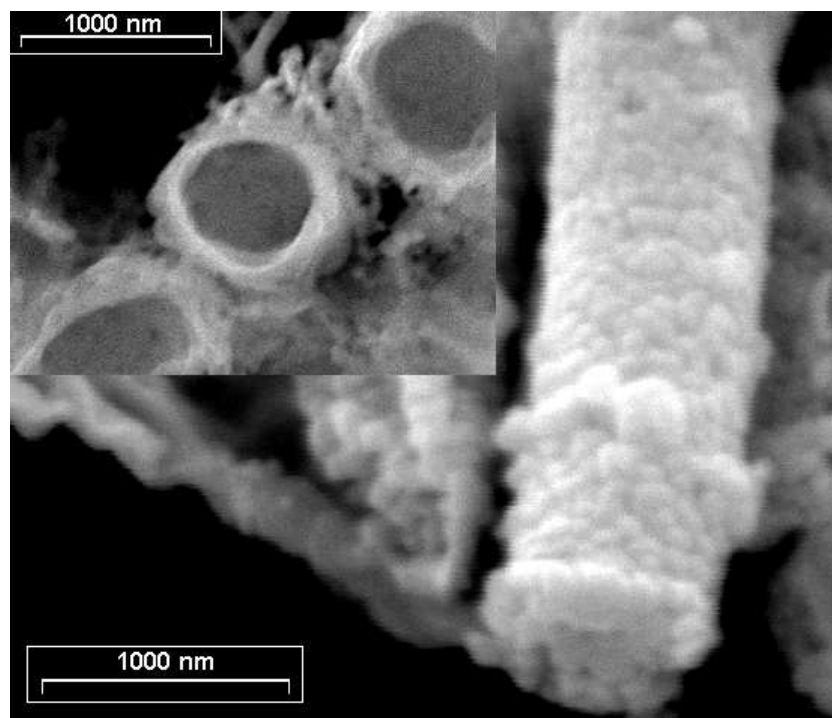


Figura 5.2: Micrografía SEM de nTs de LPCMO obtenidos por el método LI-A sintetizados en moldes con poros de 1000 nm de diámetro nominal. En el cuadro interior se muestra una vista de frente del mismo conjunto de nanotubos.

Las nanoestructuras resultantes poseen varias características en común con las de LCMO y LSMO. Dos de las más notables son su carácter tubular (o cilíndrico dependiendo del diámetro del poro del molde) y la subestructura granular. Los diferentes moldes usados en la síntesis de LPCMO mostraron que diámetros de poro menores a 200 nm dan lugar a nanoestructuras macizas, mientras que para tamaños mayores son huecas. Al igual que LSMO y LCMO, los diámetros externos de los nanotubos (nT) resultantes son entre un 20 % y un 30 % menores al diámetro original de los poros. Notablemente no sucede lo mismo con los nanohilos (nH), los cuales probablemente debido a que son macizos, no se contraen durante el tratamiento térmico a 800 °C en el horno convencional, conservando el mismo diámetro promedio que los poros del molde utilizado.

En general, si comparamos las nanoestructuras realizadas por el método LI-C con las realizadas por el método LI-A, podemos ver una diferencia clara en la cohesión de los granos que las componen. Un ejemplo claro de esto se puede observar en la figura 5.3. Allí es evidente que la densidad de la pared de los tubos es mucho mayor cuando el llenado se asiste mediante el sistema de filtración, obteniéndose superficies menos rugosas y con mayor tamaño de los cristales que la componen.

Al igual que en el capítulo anterior, se han dejado en el apéndice B una selección de las micrografías más representativas con el objetivo de no distraer excesivamente la atención en esta etapa.

A partir de las imágenes TEM disponibles hemos cuantificado los parámetros morfológicos más relevantes, los cuales se muestran en la tabla 5.1. Estos valores corresponden a los nanotubos y nanohilos que fueron realizados con el método LI-A. Sin embargo, los resultados que se obtienen para el otro conjunto de muestras, salvo puntos concretos que discutiremos en los próximos párrafos, es igual. En todos los casos, los criterios y procedimientos empleados, son los mismos que se describieron en la sección 4.2.

Hemos observado en las nanoestructuras tubulares de LPCMO que la distribución de diámetros promedio de los granos cristalinos es similar a las del LSMO y del LCMO, sin embargo, está sensiblemente desplazada hacia valores mayores.

En la figura 5.4 se muestra el histograma de distribución de diámetros de granos cristalinos para los nTs de 200 nm de LPCMO. Aquí podemos ver que la distribución no es simétrica,² lo cual se observa en menor o mayor proporción en todas las muestras estudiadas. Esto nos condujo,

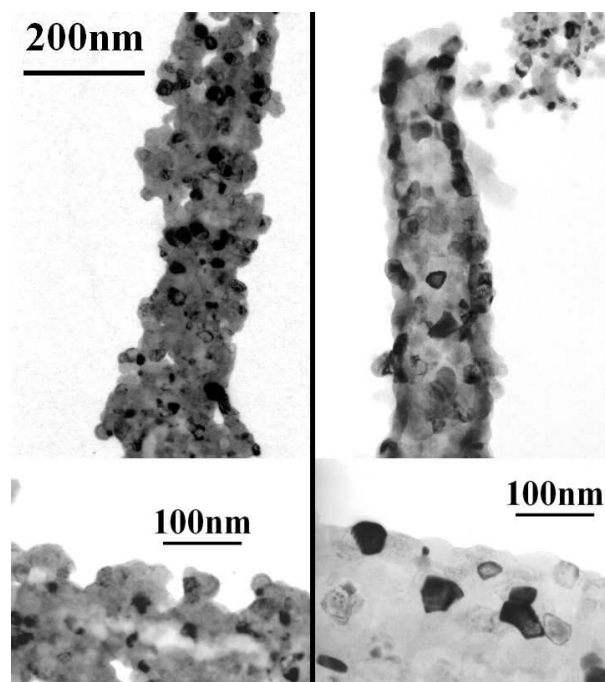


Figura 5.3: Micrografía TEM de nTs sintetizados en moldes con poros de 200nm. En el panel izquierdo se observa un nanotubo realizado a partir del método LI-C, mientras que a la derecha, con la misma escala, uno realizado a partir del método LI-A. En la parte inferior de la figura se muestran micrografías TEM de campo oscuro donde se pueden observar detalles de la estructura cristalina de los granos.

²Generalmente las distribuciones de tamaño de partículas suele ser del tipo Log-normal.

diámetro del poro } \longrightarrow	50 nm	100 nm	200 nm \dagger	1000 nm	Polvo
$\phi_o(\sigma_{\phi_o})$ [nm]	50 (10)	106 (10)	162 (19)	730 (101)	—
$w(\sigma_w)$ [nm]	—	—	38 (4)	130 (30)	—
$d(\sigma_d)$ [nm] [nm]	7 (3)	10 (4)	28 (9)	35 (9)	31 (11)

Tabla 5.1: Parámetros morfológicos de las nanoestructuras de LPCMO de distintos tamaños. ϕ_o es el diámetro exterior de la nanoestructura, σ_{ϕ_o} es la desviación estándar de ϕ_o , w es el espesor de la pared (sólo en el caso de los nTs), σ_w es la desviación estándar de w , d es el diámetro del grano cristalino y σ_d es la desviación estándar de d . \dagger) Para las nanoestructuras de 200 nm los datos reportados corresponden sólo a la fracción de nTs presentes en la muestra.

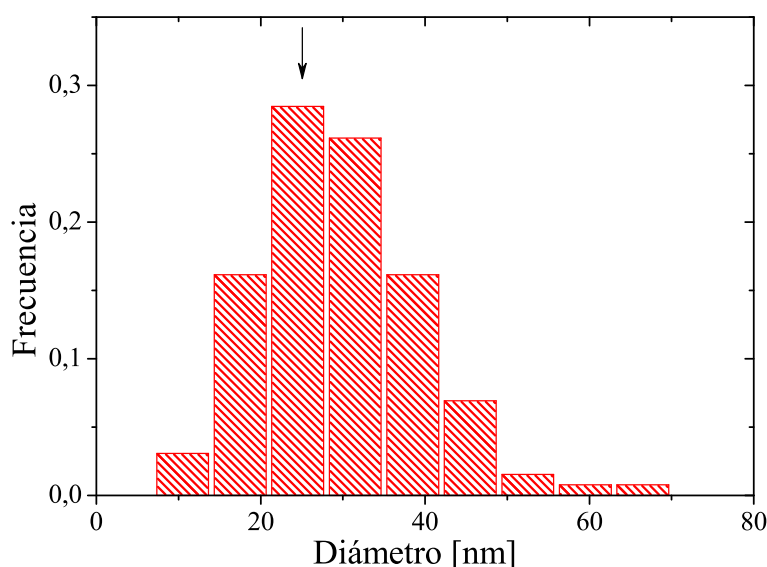


Figura 5.4: Histograma de distribución de diámetros de granos cristalinos para el conjunto de nanotubos sintetizados en moldes con poros de 200 nm de LPCMO.

al igual que para las otras composiciones, a reportar en la tabla el valor de la mediana para el diámetro del grano, en cambio para las otras magnitudes se reporta el valor medio.

Encontramos que el diámetro crítico a partir del cual se obtienen nTs o nHs es aproximadamente 200 nm. En las muestras sintetizadas en moldes con este valor de diámetro promedio de poro, identificamos ambos tipos de nanoestructuras. Esto se debe, entre otras cosas, a la dispersión intrínseca en los diámetros de los poros de los moldes y está potenciado por pequeñas inhomogeneidades durante el proceso de deshidratación y desnitración. Vale la pena aclarar, que utilizando el método LI-A la muestra contenía una mayor cantidad de nTs que de nHs, mientras que cuando se utilizó el método LI-C observamos más nHs que nTs. Por este motivo, en la tabla 5.1 sólo se muestran los datos de la fracción de nTs de la muestra con poros de 200 nm.

Sin importar el método de síntesis empleado ni el diámetro del poro utilizado, la longitud de las nanoestructuras tiene un promedio comprendido entre $6\ \mu\text{m}$ y $8\ \mu\text{m}$. Notamos también que a medida que disminuye el diámetro del poro los nTs o nHs obtenidos son más frágiles, ya que aumenta la cantidad de nanoestructuras quebradas que observamos. Algo similar surge de comparar ambos métodos de síntesis, encontrando que el método Ll-C produce nanoestructuras más frágiles.

Las imágenes de difracción de electrones arrojan patrones muy similares a los mostrados en la figura 4.5, confirmando que la orientación cristalina de los granos que constituyen las nanoestructuras es aleatoria.

A partir de lo visto hasta ahora, podemos destacar que desde el punto de vista morfológico estamos en una situación muy parecida a la de las nanoestructuras de LSMO y LCMO, mostrando estructuras granulares, con cristalitos orientados al azar y de tamaño similar. Sin embargo, desde el punto de vista magnético presentan diferencias muy importantes, las cuales veremos a lo largo de la próxima sección.

5.3. Magnetización de las nanoestructuras de LPCMO

Luego de haber realizado un estudio morfológico exhaustivo nos enfocamos en las propiedades magnéticas de estos sistemas.

En estado masivo, según mostramos en el final de la introducción (sección 2.3.3), las propiedades eléctricas y magnéticas de gran parte de la familia a la que pertenece el compuesto, están gobernadas por la separación de fases (PS). En la figura 2.8, adaptada del trabajo de Uehara y colaboradores de 1999 [14], queda en evidencia que una muestra de similar composición presenta regiones submicrométricas con distintas propiedades eléctricas y magnéticas, coexistiendo en un amplio rango de temperaturas. A partir de este trabajo, se han seguido estudiando distintos componentes de la familia $\text{La}_{\frac{5}{8}-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{\frac{3}{8}}\text{MnO}_3$. En particular, para la composición que describimos en este capítulo ($y = 0,3$), actualmente se conocen con mayor detalle los distintos regímenes de PS [15]. A temperatura ambiente $\text{La}_{0,325}\text{Pr}_{0,300}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$ se encuentra en un estado paramagnético aislante (PMI) y los ajustes de la inversa de la susceptibilidad predicen una temperatura de ordenamiento ferromagnético (FM) de aproximadamente 200 K, sin embargo, a $T_{\text{CO}} \approx 220\ \text{K}$ se desarrolla el estado de orden de carga (CO). A $T_{\text{C1}} \approx 210\ \text{K}$ se comienzan a nuclear regiones FMs en la fase PMI las cuales se desarrollan a $T_{\text{C2}} \approx 75\ \text{K}$.

En este caso, al igual que con las nanoestructuras de LSMO y LCMO, las mediciones de magnetización se realizaron con los equipos citados en la sección 4.3.

5.3.1. Dependencia en temperatura

Los nTs y nHs de $\text{La}_{0,325}\text{Pr}_{0,300}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$ a temperatura ambiente son paramagnéticos (PMs) y presentan una transición al estado FM a una T_C de aproximadamente 210 K. Para temperaturas menores que T_C , la magnetización aumenta notablemente como se puede ver en la figura 5.5.

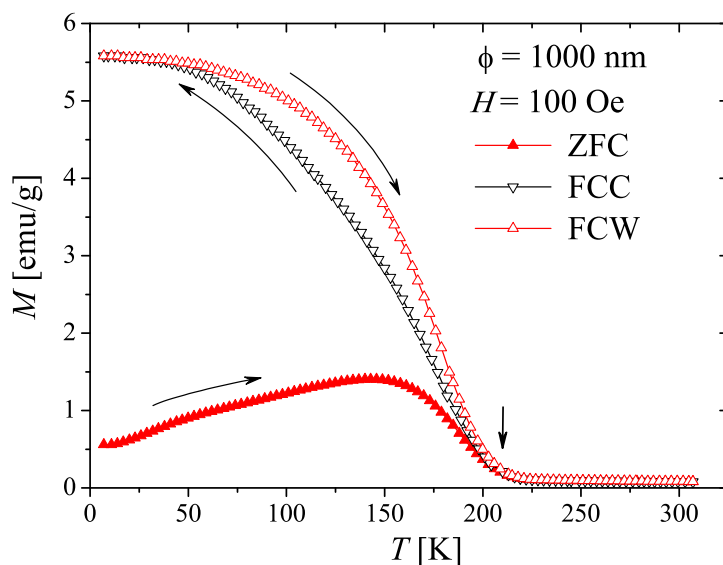


Figura 5.5: Magnetización en modo ZFC, FCC y FCW en función de la temperatura para nTs de LPCMO sintetizados por el método LI-A en moldes con poros de 1000 nm de diámetro nominal. El campo magnético de la medición fue de 100 Oe. La flecha vertical indica la T_C .

Una descripción más detallada de esta medición nos lleva a observar que a temperaturas menores que T_C , las mediciones *zero field cooling* Zero field cooling (ZFC), *field cool cooling* Field cool cooling (FCC) y *field cool warming* Field cool warming (FCW) toman valores distintos. La diferencia existente entre la curva ZFC y las otras dos reside en que el estado de baja temperatura alcanzado sin campo magnético aplicado es diferente al alcanzado cuando sí hay campo. El hecho de que la curva ZFC sea notablemente diferente a las otras es un resultado muy común en distintos sistemas magnéticos. Sin embargo, lo que no es tan común es que las mediciones FCC y FCW no coincidan, como en este caso. Esto se debe al fenómeno de PS que se desarrolla en el compuesto. En la figura 5.5 se puede ver que durante la medición FCW, cuando la muestra adquiere una temperatura entre aproximadamente 50 K y T_C , el valor de magnetización es mayor que el que tenía a la misma temperatura durante la medición FCC, lo cual se debe a que la fracción de fase FM es mayor en este último caso.

A continuación, en la figura 5.6 se muestran las mediciones FCW de nanoestructuras de diferentes diámetros y del polvo sintetizado sin confinar. Una característica general de los sistemas

aquí descritos es que los valores de magnetización coinciden casi totalmente para temperaturas mayores a T_C . A pesar de esto, la situación para temperaturas menores a la de transición es claramente diferente. Observamos para los nTs y nHs diferencias importantes en los valores de magnetización, a pesar de ello, la dependencia con la temperatura es muy similar en todos los casos. Contrariamente, la magnetización del polvo no sólo es mucho menor, sino que también tiene otra dependencia con la temperatura.

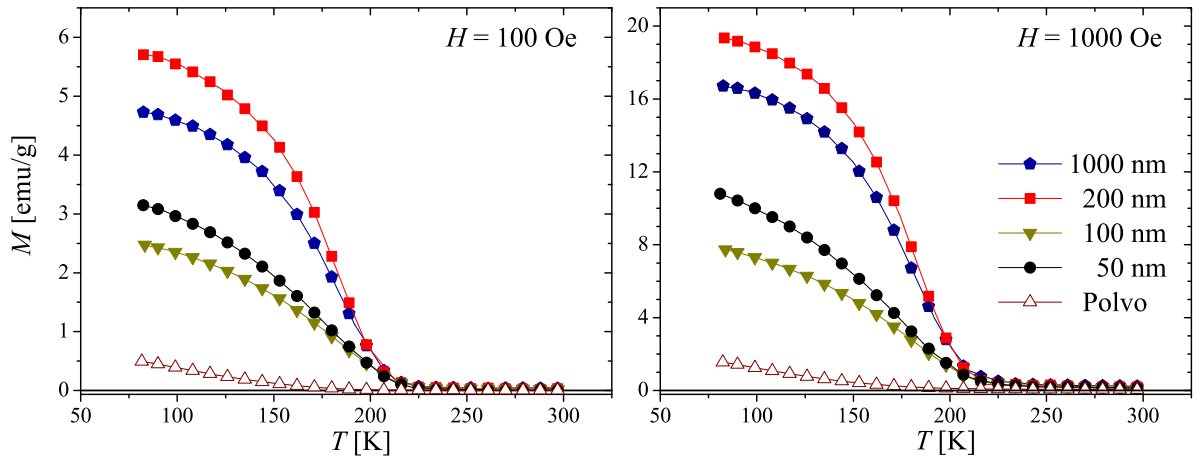


Figura 5.6: Magnetización FCW en función de la temperatura para nTs y nHs sintetizados por el método LI-A en moldes de policarbonato con poros de distintos diámetros, también se incluyen los datos del polvo. El campo magnético de la medición fue de 100 Oe y 1 kOe según se indica en la figura.

Prestando atención a los resultados de las nanoestructuras (excluyendo el polvo), podemos ver que a medida que el campo de medición aumenta, no sólo crece la magnetización neta de las muestras, sino que se hace más clara la división en dos grupos. Por un lado las muestras sintetizadas en moldes de 1000 nm y 200 nm (las cuales consisten básicamente en nTs) y por otro las sintetizadas en moldes de 100 nm y 50 nm (las cuales se componen por nHs). Sobre esto volveremos más adelante cuando mostremos los resultados de magnetización en función de campo magnético. Sin embargo, podemos adelantar que en general los valores de magnetización obtenidos para los nHs son menores que los obtenidos para los nTs.

Con respecto a las mediciones ZFC, aunque no las mostramos aquí, una de las características más notables es que los valores máximos se obtienen a 155K, 145K, 135K y 130K, para las nanoestructuras sintetizadas por el método LI-A en moldes con diámetro de poro de 1000 nm, 200 nm, 100 nm y 50 nm respectivamente. Esta disminución en la temperatura correspondiente a los máximos de la magnetización ZFC está asociada al cambio en la anisotropía debido a la disminución del tamaño de grano (tabla 5.1). De todas formas, no se espera la misma dependencia que en un material FM estándar debido a los efectos de la PS.

5.3.2. Dependencia con el campo magnético

Observar en detalle los ciclos de histéresis nos permite ampliar la imagen que nos estamos formando sobre estos sistemas. En la figura 5.7 mostramos tres ciclos de histéresis medidos a distintas temperaturas para la muestra de nTs sintetizados en moldes con poros de 1000 nm por el método LI-A.

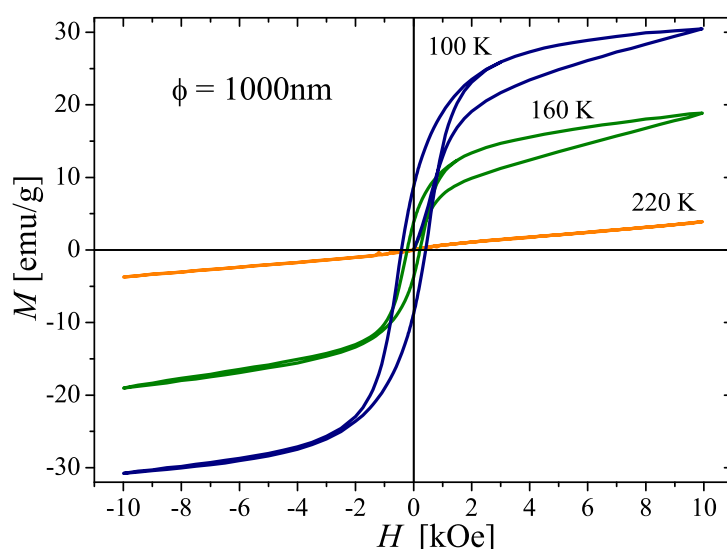


Figura 5.7: Magnetización en función del campo magnético para nTs sintetizados por el método LI-A en moldes de policarbonato con poros de 1000 nm de diámetro nominal. Para cada ciclo se indica la temperatura del experimento.

A partir de estas mediciones podemos describir características comunes a todas las muestras de LPCMO estudiadas. Para temperaturas mayores a 220 K la dependencia de la magnetización con el campo magnético es lineal y se debe a que las muestras se encuentran en estado PM. De las mediciones de magnetización en función de temperatura podemos definir $T_C \approx 210\text{ K}$. A temperaturas menores observamos un cambio cualitativo en los ciclos de histéresis. A grandes rasgos se asemeja mucho a un ciclo de histéresis de un material FM clásico, como el de la figura 3.4, sin embargo hay una diferencia notable en la curva virgen del ciclo de histéresis (M_i). En general, la curva virgen queda encerrada por las correspondientes curvas desmagnetizante y remagnetizante del ciclo de histéresis. Sin embargo, en este caso podemos observar que la curva virgen cae fuera del área definida por el ciclo (ver figura 5.7).

Esta diferencia importante está asociada (al igual que la histéresis entre la medición FCC y FCW) a que LPCMO se encuentra en un estado de PS a esta temperatura. El hecho que la M_i sea tan diferente al resto del ciclo es mucho más evidente a medida que la temperatura disminuye. Lo mismo sucede si se compara estos resultados con los de muestras monocristalinas o de tamaño de grano de algunos micrones [10, 143].

En la figura 5.8 se muestra una medición realizada a 5 K con campo magnético de hasta 50 kOe, donde esta característica es mucho más evidente.

Comparando los ciclos de histéresis de las nanoestructuras de distinto diámetro (realizados a la misma temperatura y con el mismo método de síntesis) la tendencia que se observa, tal como se puede ver en la figura 5.9, es la misma que existe en las mediciones en función de la temperatura. Se puede ver, al igual que en la figura 5.6, que las mediciones parecen estar separadas en tres grupos. Por un lado, los nTs tienen mayor valor absoluto de magnetización, el polvo con menor valor y los nHs en una situación intermedia. Esta tendencia, aunque aquí solo se muestran las mediciones a 90 K, se da en todo el intervalo de temperaturas en el que se midió.

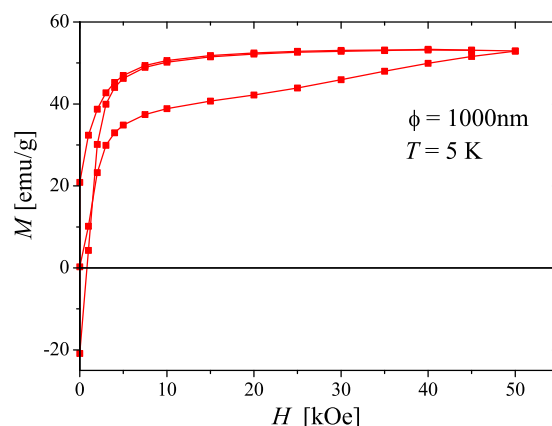


Figura 5.8: Magnetización en función del campo magnético para nTs sintetizados por el método LI-A en moldes de policarbonato con poros de 1000 nm de diámetro nominal, medida a $T = 5$ K.

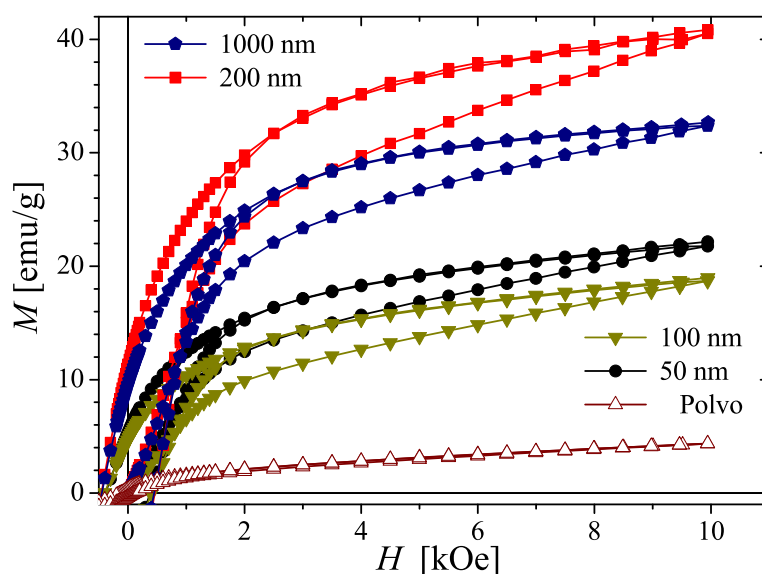


Figura 5.9: Magnetización en función del campo magnético (a 90 K) para nanoestructuras sintetizados por el método LI-A en moldes de policarbonato con poros de distintos diámetros.

Podemos avanzar sobre esto estudiando la susceptibilidad de alto campo (χ_{HF}), la cual definimos en la ecuación (4.4) en la página 76 y corresponde a la derivada de la magnetización en función del campo magnético evaluada en algún valor de campo no nulo.

Para distintos valores de campo, χ_{HF} toma diferentes valores. Veremos más adelante que existen diferencias entre nanoestructuras sintetizadas por distintos métodos y en moldes con poros de distintos diámetros. En la figura 5.10 mostramos los valores que adquiere χ_{HF} correspondiente a M_i de los nTs sintetizados por el método LI-C en moldes con poros de diámetro nominal de 1000 nm. A partir de estos resultados describimos las características comunes más importantes.

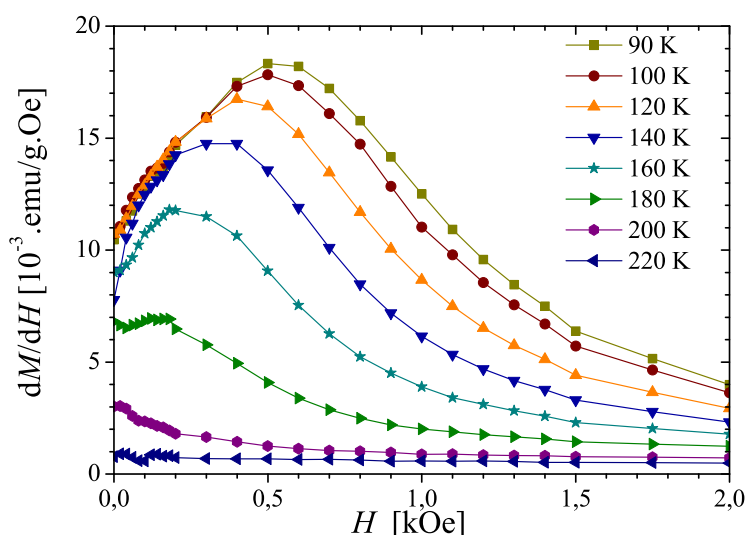


Figura 5.10: Derivada de M_i de los ciclos de histéresis en función del campo magnético, para nTs de LPCMO sintetizados por el método LI-C en moldes de policarbonato con poros de 1000 nm.

Partiendo desde campo nulo, los valores correspondientes a 90 K aumentan presentando un máximo alrededor de 500 Oe. A partir de este campo, χ_{HF} disminuye asintóticamente hasta alcanzar un valor (no nulo) para altos campos. También podemos observar que a medida que aumenta la temperatura, el valor de campo al cual se alcanza el máximo disminuye a tal punto que a 200 K ya no se observa. Con respecto al valor de saturación al que tiende χ_{HF} , en la figura 5.11 mostramos los resultados correspondientes a nTs sintetizados en moldes de 1000 nm utilizando el método LI-C. Allí podemos ver diferencias claras en la dependencia en temperatura de la χ_{HF} (evaluada en $H = 10$ kOe) para la curva de M_i y para el resto del ciclo.³

La dependencia con la temperatura que manifiesta la curva correspondiente al ciclo de histéresis (círculos verdes) es la esperada para un material FM y podemos interpretarla de la siguiente manera: A temperaturas mayores a T_C , el material se encuentra en estado PM. Al disminuir la temperatura, χ_{HF} aumenta. Esta tendencia se mantiene hasta alcanzar T_C , y para temperaturas menores, dado que el material se ordena fácilmente con el campo magnético aplicado, χ_{HF} disminuye abruptamente. Sin embargo, no sucede lo mismo con los valores de χ_{HF} obtenidos de la

³Notar en la figura 5.8 o 5.9, que los valores que adopta χ_{HF} en la rama desmagnetizante y remagnetizante de los ciclos de histéresis son los mismos.

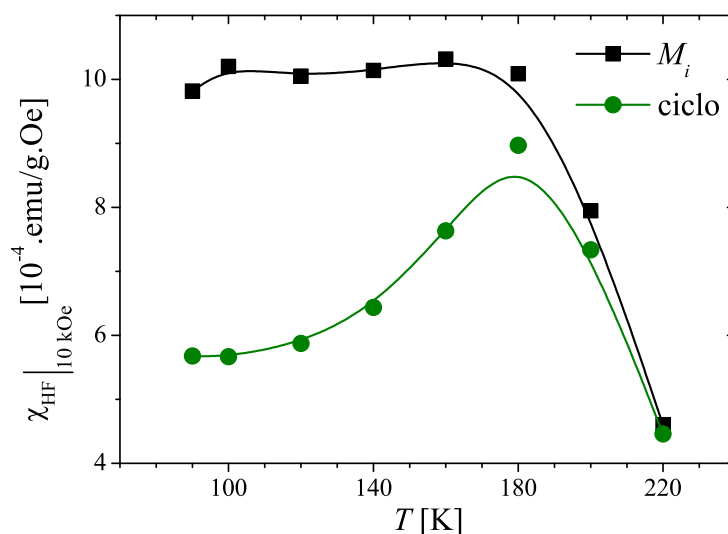


Figura 5.11: χ_{HF} correspondiente a la curva M_i y a la curva remagnetizante a 10 kOe para nanoestructuras sintetizadas por el método Ll-C en moldes de policarbonato con poros de 1000 nm.

curva virgen (cuadrados negros). Esto se debe a que durante el proceso de magnetización original, no sólo se produce en la muestra la alineación de los momentos magnéticos sino también un aumento en la fracción de fase FM, dado que a bajas temperaturas el compuesto se encuentra en un estado de PS.

Esto nos deja ver que el fenómeno de PS dificulta el proceso de magnetización inicial, porque al magnetizar la muestra se parte de un estado virgen donde no sólo se reorientan los dominios magnéticos, sino que también aumenta la fracción FM total de la muestra.

La interpretación que acabamos de realizar a partir de comparar los valores de χ_{HF} de la curva virgen y la remagnetizante avalan el crecimiento de la fracción FM del material. A diferencia de esto, en la página 76, el análisis de la χ_{HF} de las nanoestructuras de LSMO y LCMO justificaba la existencia de una capa magnéticamente inerte (MDL). Esto no quiere decir que en este caso no exista la MDL, sino que al ser mucho más complicada la situación, producto de la PS, no se puede hacer un análisis directo como en el capítulo 4. De todas formas, comparando las figuras 5.8 y 4.19 podemos encontrar una característica común. A pesar de la gran diferencia en cuanto a la magnitud del efecto, tanto en la muestra de LCMO como en la de LPCMO se logra aumentar en forma irreversible la fracción FM de las nanoestructuras con la aplicación de campo. La diferencia reside en que para los nTs de LCMO podemos atribuir ese efecto a la MDL (magnéticamente muy frustrada), ya que el interior de los granos se encuentra en un estado FM homogéneo. En cambio, en los nTs de LPCMO, debido a la coexistencia intrínseca de la fase FM con otra no FM, este efecto es mucho mayor y no necesariamente está restringido a la región superficial de los granos.

5.3.3. Campo coercitivo

Otro parámetro importante de los ciclos de histéresis, donde se manifiestan los efectos de la nanoestructuración, es el campo coercitivo (H_C). Para apreciarlo más claramente, en la figura 5.12, se muestra la dependencia de H_C con temperatura. Dichos valores han sido extraídos de ciclos realizados a distintas temperaturas.

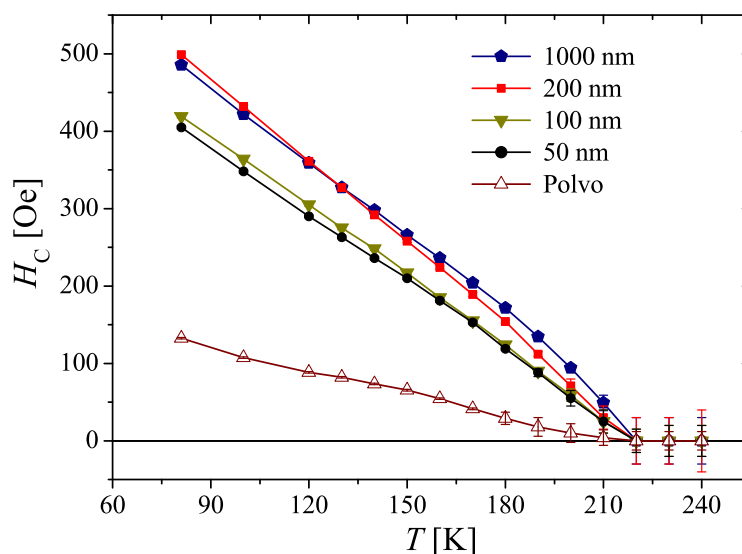


Figura 5.12: H_C en función de la temperatura para nanoestructuras sintetizadas por el método LI-A en moldes de policarbonato con poros de distintos diámetros.

Aquí surge la misma tendencia observada en las figuras 5.6 y 5.9. Las nanoestructuras tubulares tienen mayor H_C que los nH, diferencia que se acentúa si se las compara con la muestra de polvo y más aún, si se las compara con el compuesto en estado masivo cuyo tamaño de grano es de varios micrones.⁴

A modo de comentario, la incerteza de las mediciones a baja temperatura son menores que el diámetro del símbolo y aumentan junto con esta. Esto se debe a que a baja temperatura el campo de inversión de la magnetización está mejor definido.

5.3.4. Efectos del método de síntesis

En los próximos párrafos comparamos nanoestructuras sintetizadas por los métodos LI-A y LI-C en poros del mismo diámetro. En la figura 5.13 mostramos las mediciones de magnetización, normalizadas al valor que tienen a 300 K. Podemos ver que los valores a baja temperatura

⁴A pesar que aquí no estamos mostrando los resultados del compuesto masivo, podemos destacar que a 90 K tiene un H_C de aproximadamente 50 Oe [144].

de las muestras correspondientes al método LI-A son mayores que los alcanzados por las correspondientes al método LI-C. En las muestras sintetizadas en moldes de 200 nm, donde observamos

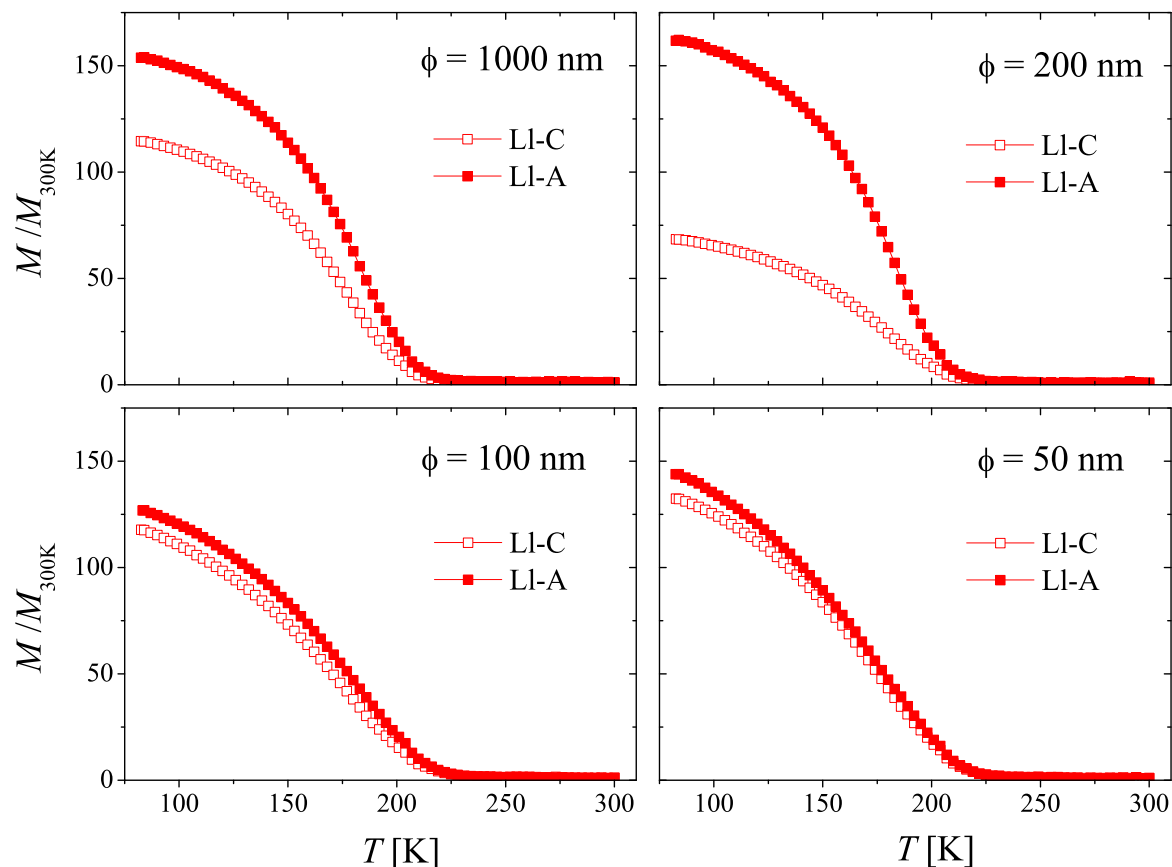


Figura 5.13: Magnetización FCW en función de la temperatura para nTs y nHs sintetizados por el método LI-A y LI-C en moldes de policarbonato con poros de distintos diámetros. Las escalas en todos los casos son las mismas y el campo magnético de la medición es 100 Oe.

tanto nTs como nHs, la gran diferencia observada entre ambos métodos de síntesis está asociada, entre otras cosas, a que la fracción relativa de nTs y nHs es diferente. Cuando se utiliza el método LI-C la fracción de nHs es mayor que en el otro caso, y si esto lo complementamos con el hecho de que el aporte a la magnetización por parte de los nHs es menor, es esperable que el aporte global sea menor. De todas formas, por la pequeña señal de las muestras a temperatura ambiente las incertezas involucradas son importantes.

En general, el hecho de que las muestras sintetizadas por el método LI-C presenten valores relativos de magnetización menor, está asociado básicamente a dos factores. Uno de ellos es el aumento de defectos debido a la mayor área asociada a bordes de grano. Esto lleva, según lo visto en el capítulo anterior, a que la fracción relativa de capa magnéticamente muestra sea mayor y por consiguiente disminuya la cantidad de material que aporta a la magnetización total. Por otro

lado, la disminución en la cohesión intergranular (figura 5.3), afecta la normal evolución del mecanismo de PS disminuyendo la fracción FM [145, 146]. Este efecto es también responsable de la gran diferencia observada entre el polvo y las nanoestructuras. A pesar de tener tamaños de grano cristalino similares, lo cual se puede observar en la tabla 5.1, en las nanoestructuras los óxidos precursores al estar confinados al interior de un poro nanométrico logran una mayor cohesión intergranular durante el tratamiento térmico a 800°C.

Para tratar de avanzar un paso más, no sólo estudiamos la muestra de polvo de LPCMO, sino que parte del polvo se compactó con una prensa hidráulica y se preparó una *pastilla*. A dicha pastilla no se le realizó ningún tratamiento térmico posterior para que no cambie su tamaño de grano. En la figura 5.14 mostramos las mediciones FCW de la pastilla, el polvo y los nTs sintetizados en moldes de 1000 nm, cuyos tamaños de grano (tabla 5.1) son muy similares.

En esta figura, reproducimos también los datos de la referencia [146] obtenidos en las mismas condiciones para una muestra de polvo de la misma composición y tamaño de grano. La única diferencia con respecto a la otra muestra de polvo es que luego de la síntesis, la muestra de la referencia [146] recibió un tratamiento térmico a la misma temperatura pero durante cuatro horas (TT 4 Hs) en lugar de 10 minutos. Esta diferencia en los tratamientos térmicos aumenta el sinterizado de los granos disminuyendo la cantidad de defectos y haciendo que estos migren hacia los bordes, sin aumentar significativamente el tamaño del grano cristalino.

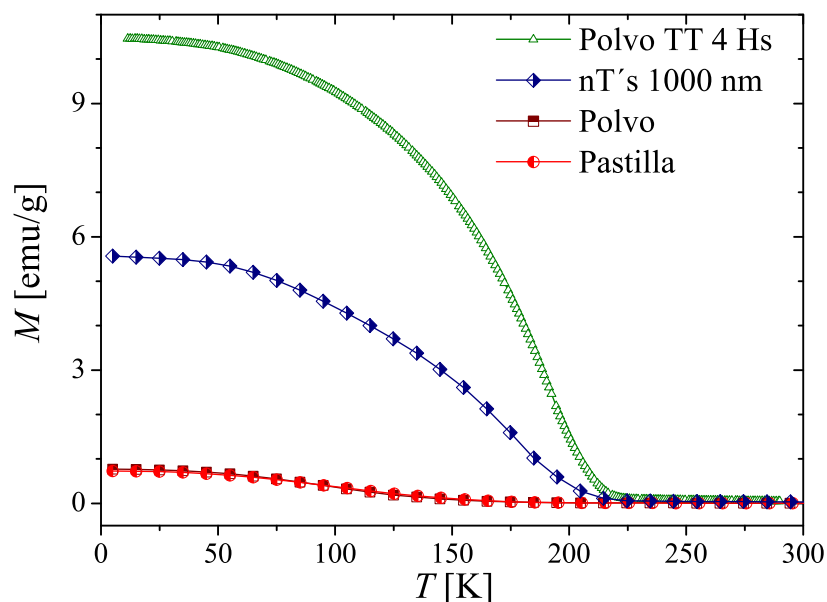


Figura 5.14: Magnetización FCW ($H = 100$ Oe) para muestras de polvo, pastilla sin sinterizar y nTs sintetizados en moldes con poros de 1000 nm. También se muestran los datos de Acha y colaboradores [146] de una muestra de polvo con distinto tratamiento térmico (ver texto).

Podemos observar en la figura 5.14 que al compactar los granos de la muestra en polvo, no se observa en la magnitud ni en la dependencia con la temperatura de la magnetización ningún tipo de diferencia respecto del polvo original. Esto indica que no se ha afectado en absoluto a la fracción FM de la muestra. Por otro lado, el polvo con tratamiento térmico de 4 horas (Polvo TT 4 Hs), a pesar de tener un tamaño de grano similar, muestra un incremento importante en la magnitud de la magnetización y un cambio notable en la dependencia con temperatura. En este compuesto el régimen de PS es extremadamente complejo, y este trabajo no apunta a hacer un estudio sistemático del mismo. Simplemente intentamos mostrar cómo las propiedades magnéticas dependen fuertemente de la PS, la cual a su vez es afectada por las condiciones de síntesis. Existen distintas referencias que discuten el fenómeno de PS (en este compuesto [14, 15, 74, 76] y otros similares [16]) y cómo son afectadas sus propiedades según el tamaño de grano [145, 146]. Lo que sí nos parece importante resaltar es que en la figura 5.14 el comportamiento de los nTs es intermedio entre el del polvo sin confinar tratado a 800°C durante 10 minutos y el que estuvo tratado durante 4 horas. La diferencia entre los nTs y el polvo con tratamiento térmico más corto reside únicamente en que durante la síntesis los precursores fueron confinados al interior de los poros. Con respecto a las nanoestructuras sintetizadas en moldes con poros de distinto diámetro, a pesar que no son iguales entre sí, todas se podrían encuadrar en el mismo grupo junto con los nTs de la figura 5.14 cuyas propiedades están entre las de los polvos con distintos tratamientos térmicos.

Volviendo a los ciclos de histéresis, si comparamos las nanoestructuras realizadas con ambos métodos no observamos una tendencia clara en los valores que adquiere la magnetización. Sin embargo, una característica notable es que sin importar con que método se hayan sintetizado las nanoestructuras, a medida que se disminuye el diámetro de los poros del molde, disminuye la capacidad de cada sistema para alcanzar la magnetización de saturación.

En la figura 5.15 mostramos las mediciones de magnetización en función del campo magnético, normalizadas al valor que alcanzan cuando el campo es 10 kOe. Allí podemos observar que la magnetización de los nTs sintetizados en moldes con diámetros de poro de 1000 nm es más fácil de saturar que la de los nHs sintetizados en moldes con diámetros de poro de 100 nm. Esto, entre otros factores, se debe a la disminución del tamaño de grano en los nHs tal como se mostró en la tabla 5.1 de la página 115.

Otro detalle interesante de notar es el siguiente: si observamos los ciclos sin la curva virgen (5.15a y 5.15b) notaremos que la diferencia es mayor para las nanoestructuras sintetizadas por el método LI-A. En cambio, si solamente miramos la curva virgen del ciclo de histéresis (5.15c y 5.15d), la situación se invierte y se hace mayor la diferencia cuando se utilizó el método LI-C. Esto parece indicarnos que la dinámica de la PS, la cual se manifiesta principalmente en la curva virgen, se ve más afectada cuando la cohesión de los granos no es tan buena (LI-C) lo cual hace más costoso (desde el punto de vista energético) incrementar la fracción FM del material.

Continuando con este análisis, podemos ver en la figura 5.16 que los valores de χ_{HF} son mayores cuando el método de síntesis utilizado es LI-C, lo cual probablemente se deba a que los

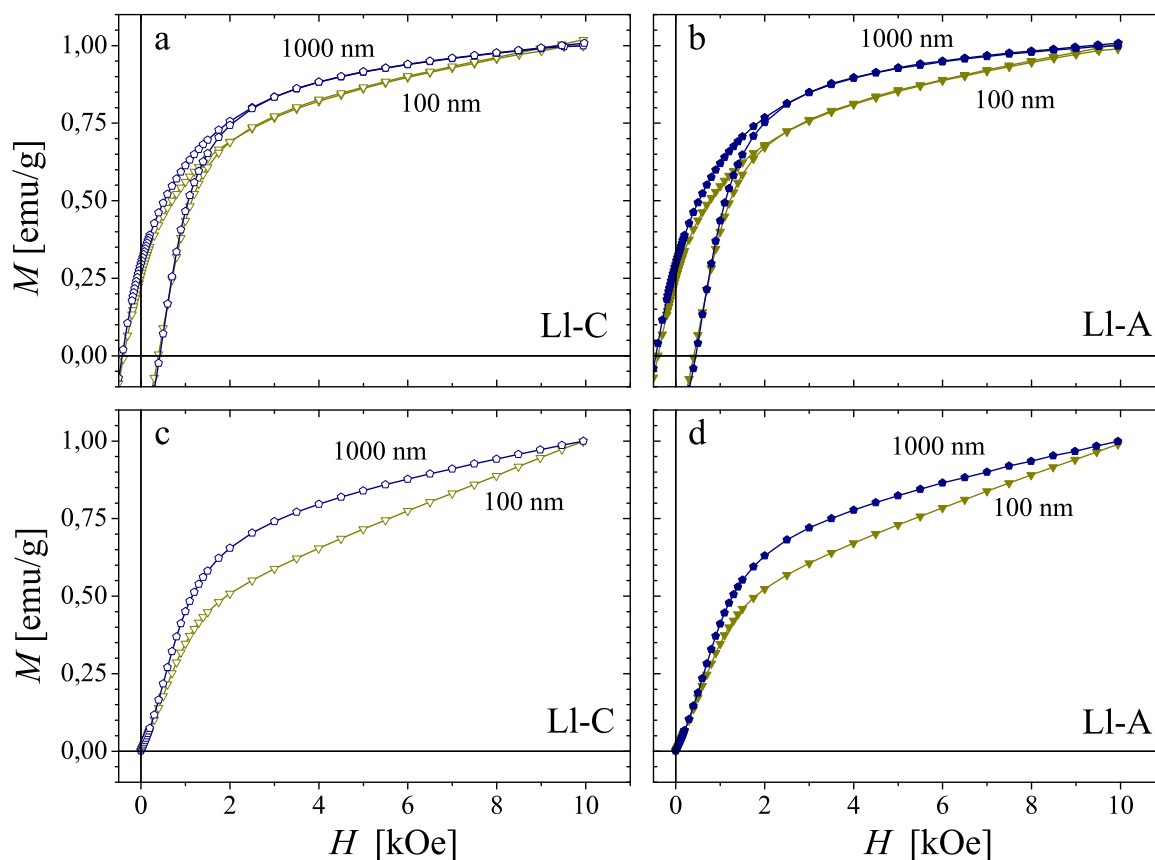


Figura 5.15: Magnetización en función del campo magnético para nanoestructuras sintetizadas por los métodos LI-A y LI-C en moldes de policarbonato con poros de 1000 nm y 100 nm. Las mediciones están realizadas a una temperatura de 90 K. En la parte superior de la figura (cuadros a y b) se muestran los ciclos sin la M_i , mientras que en la parte inferior (cuadros c y d) se muestran solamente las M_i

momentos magnéticos en este tipo de nanoestructuras están menos acoplados entre sí y sean más fáciles de orientar con campo.

Por otra parte, podemos ver que a medida que disminuye el diámetro de la nanoestructura, disminuye χ_{HF} y se hacen menos evidentes las diferencias entre ambos métodos. Esto está asociado principalmente a la forma en que la PS es afectada por el tamaño de los granos cristalinos, y es consistente con lo que vimos en la figura 5.9 (en función del diámetro de las nanoestructuras) y en la figura 5.15 (en función del método de llenado del poro).

Argumentos similares podemos utilizar para explicar la tendencia observada en los campos coercitivos. Las muestras sintetizadas siguiendo el método LI-C poseen valores de H_C menores que las otras. En la figura 5.17 mostramos los resultados de las muestras de 1000 nm y 50 nm. Tanto los resultados de la figura 5.16 como los de la 5.17 avalan la existencia de una anisotropía magnética efectiva asociada a la PS. Esta disminuye junto con el diámetro de las nanoestructuras

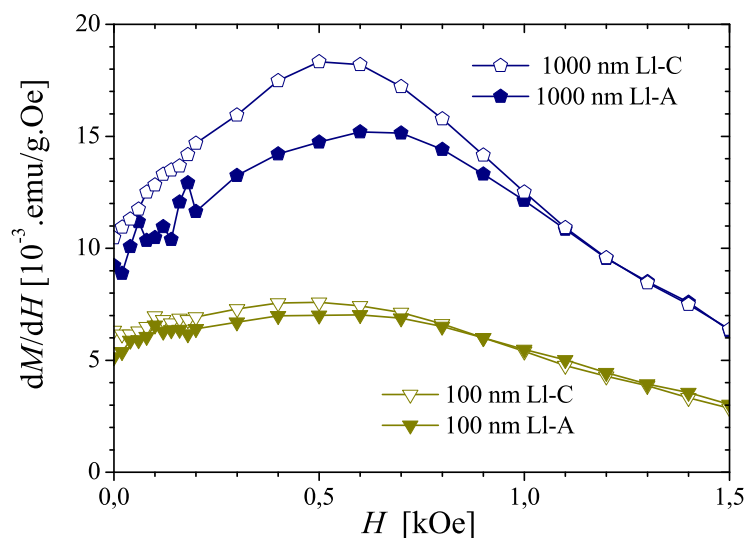


Figura 5.16: Derivada de M_i en función del campo magnético a 90 K para nTs y nHs de LPCMO sintetizados por distintos métodos en moldes con poros de 1000 nm y 100 nm .

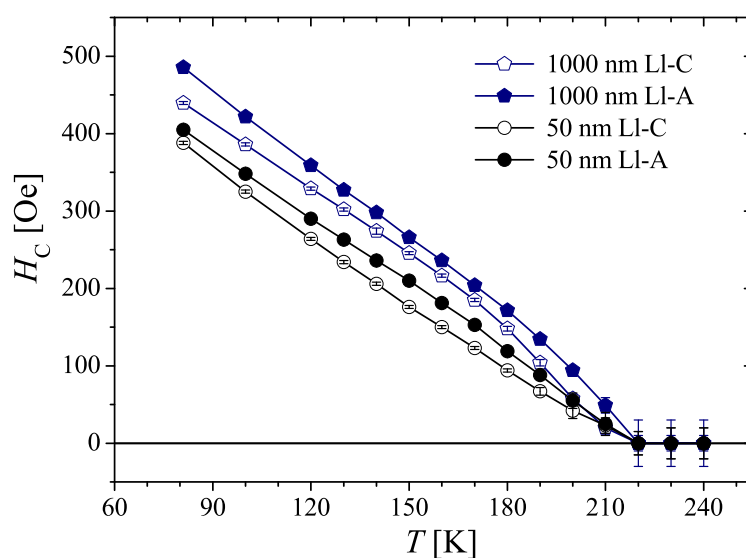


Figura 5.17: H_C en función de la temperatura para nanoestructuras sintetizadas por los métodos LI-C y LI-A, en moldes con poros de 1000 nm y 50 nm de diámetro.

(probablemente debido a la disminución en el tamaño de los granos) y también con la pérdida de cohesión intergranular. Esto lleva a que las muestras sintetizadas por el método LI-C manifiesten valores más pequeños de H_C y mayores de χ_{HF} . La misma tendencia se observa al fijar el método de síntesis y comparar nanoestructuras con distintos tamaño de grano, observando que al decrecer el tamaño, disminuye la anisotropía.

5.4. Resistividad de un nanotubos individual de LPCMO

Con el objetivo de caracterizar las propiedades eléctricas de nanoestructuras individuales y siguiendo el protocolo descrito en la sección 3.5, luego de varios intentos, se logró poner dos contactos eléctricos a un nT, lo cual se muestra en la figura 5.18.

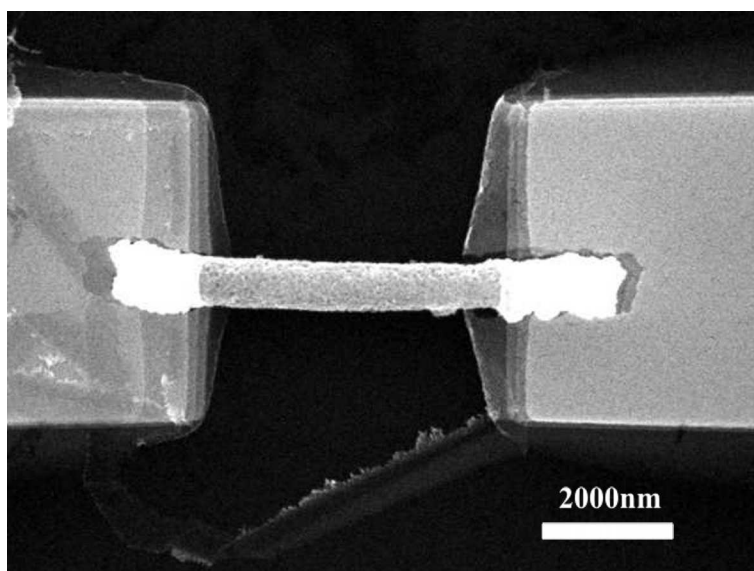


Figura 5.18: Imagen SEM de un nT con dos contactos de Au realizados por litografía electrónica.

En sistemas altamente resistivos, la medición de resistividad se realiza a dos terminales, ya que es despreciable el aporte de los cables frente al de la muestra. En nuestro caso, debido a las características de las mediciones que mostraremos a continuación, hubiera sido interesante disponer de al menos cuatro contactos. Lamentablemente, las dificultades técnicas discutidas en la sección 3.5 no permitieron concretar esta posibilidad. Sin embargo, con el objetivo de poner a punto y sistematizar los aspectos asociados a la medición y adquisición de datos seguimos adelante con la medición de resistencia a dos terminales. Para esto fue necesario poner cables que unieran eléctricamente el portamuestra con los contactos del sustrato⁵ e introducir el conjunto en el crióstato para tomar datos en función de temperatura.

Tomando valores de resistividad medidos en polvos de esta misma composición [78] y suponiendo que el nT de la figura 5.18 es un cilindro perfecto y homogéneo obtenemos para su resistencia a 300 K valores superiores a 1 M Ω . Si además tenemos en cuenta que realizamos la medición sobre el nT a dos terminales y que su estructura es granular, esperamos que el valor de resistencia sea considerablemente mayor. Esto nos impone ciertos límites experimentales sobre los equipos a utilizar para realizar esta medición, ya que la impedancia de entrada debe ser mayor que la resistencia del nT.

⁵Las conexiones entre los microcontactos y los equipos de medición sí fue realizada a cuatro terminales.

Inicialmente realizamos la medición con una fuente de corriente Keithley modelo 220 y un nanovoltímetro Agilent modelo 34420. De esta forma, controlábamos la corriente que inyectábamos en el circuito y medíamos la caída de potencial en el nT. Este método en combinación con los equipos anteriormente citados, nos impone un límite en la resistencia máxima que se puede medir de aproximadamente $10^9 \Omega$, el cual intentamos superar cambiando la estrategia de medición. Para ello diseñamos un circuito electrónico comandado por un software realizado en el entorno LabVIEW®.⁶ De esta forma, controlando la tensión aplicada y midiendo la corriente en una resistencia patrón conectada en serie, podemos calcular la resistencia de la muestra. Finalmente, con la adquisición en el laboratorio de un electrómetro Keithley modelo 6517A y una fuente de corriente Keithley modelo 6221,⁷ regresamos al primer método.

En la figura 5.19 mostramos una medición representativa, de la resistencia del nT de la figura 5.18 medida a dos terminales. Sin entrar en detalles, podemos ver que la dependencia en temperatura y la evidencia de la transición FM, coinciden con la observada en el compuesto en estado masivo.⁸ Es notable que tanto en el nT como en el cerámico, la transición es más notoria

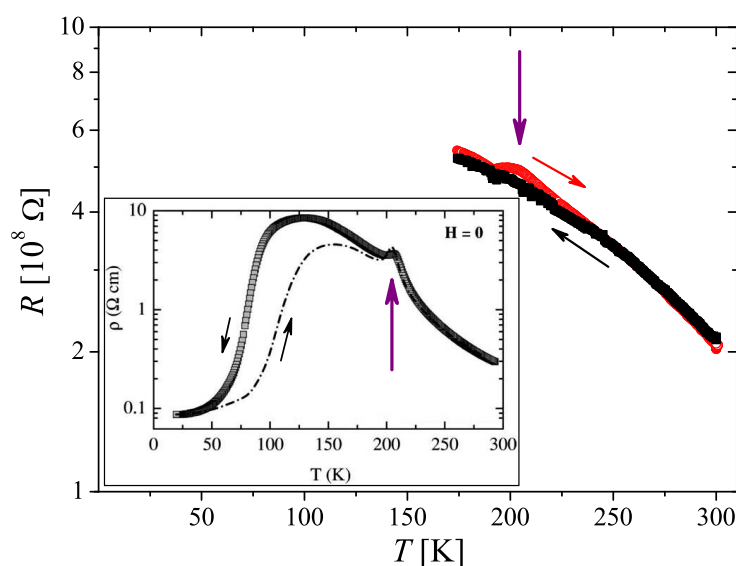


Figura 5.19: Resistencia en función de la temperatura para el nT de la figura 5.18 medida a dos terminales con una corriente de 10 nA. El cuadro interior muestra una medición extraída de la referencia [147] del mismo compuesto con tamaño de grano de varios micrones. Las flechas verticales resaltan las temperaturas de transición (T_C), tanto del nT como del compuesto masivo.

⁶Lenguaje de programación orientado a la adquisición de datos y el control de instrumentos, desarrollado por la empresa *National Instruments*®.

⁷Con esta fuente de corriente, podemos regular corrientes más de tres ordenes de magnitud menores que con la fuente Keithley 220.

⁸Medición mostrada en el cuadro interior de la figura 5.19, correspondiente una muestra cerámica de este mismo compuesto con tamaño de grano de varios micrones extraída de la referencia [147].

cuando se calienta la muestra, indicándonos que mas allá del aporte de los cables y contactos, estamos observando el comportamiento del nT. Sin embargo, hay que tener en cuenta que estamos comparando una muestra cerámica, con tamaño de grano promedio de $2\ \mu\text{m}$, con un nT cuyos granos son casi dos órdenes de magnitud menor. Esto sumado a que hay evidencias de que en este compuesto y otros con estequiometría similar, el tamaño de los granos juega un papel muy importante en las propiedades eléctricas [145, 148], coloca al sistema en una situación complicada como para trazar un paralelismo total.

Otro ingrediente a tener en cuenta en las mediciones de la figura 5.19 es el valor de corriente utilizada en la medición, ya que también afecta el estado de PS. Dado que el valor absoluto de la resistencia del nT es grande, la corriente utilizada en todas las mediciones estuvo acotada a $10\ \text{nA}$, mientras que las mediciones de [147] se realizaron con $1\ \mu\text{A}$. Si tenemos en cuenta que este tipo de compuestos son no lineales en cuanto a la respuesta en corriente [149], no es lícita una comparación estricta entre mediciones con distintos valores de corriente sino simplemente cualitativa. También observamos que los valores y la dependencia de la resistencia del nT con la temperatura, no sólo depende del valor absoluto de la corriente, sino también de su sentido [150]. En la figura 5.20 mostramos cuatro mediciones de resistencia en función de temperatura con distintos valores de corriente y sin invertirla. En estos casos, para poder sustraer los potenciales de contacto y efectos termoeléctricos se midió sin corriente aplicada y luego se descontó del potencial sobre el nT cuando le inyectábamos corriente.

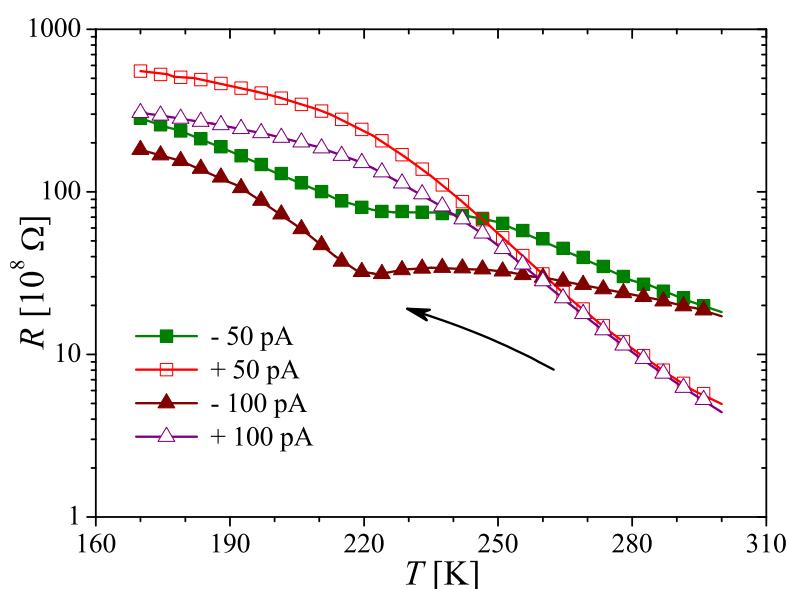


Figura 5.20: Resistencia en función de la temperatura para el nT de la figura 5.18 medida a dos terminales con corrientes de $100\ \text{pA}$ y $50\ \text{pA}$ en ambos sentidos. Todas las mediciones se realizaron enfriando la muestra y sin campo aplicado.

Es interesante notar que más allá del valor absoluto de la resistencia, existe una gran similitud entre las curvas que están medidas con corrientes positivas por un lado y negativas por el otro. También podemos ver que cuanto menor es la corriente, mayor es la resistencia, lo cual avala la tendencia observada en la medición realizada con 10 nA de la figura 5.19.

Las mediciones que aquí mostramos son sólo algunas de las que se realizaron, especialmente elegidas para poner en evidencia cierto comportamiento llamativo de este sistema. Todas fueron repetidas varias veces y no se observaron efectos de envejecimiento entre mediciones sucesivas ni desanclaje térmico entre mediciones aumentando o disminuyendo la temperatura.

5.5. Conclusiones sobre las nanoestructuras de LPCMO

En este capítulo describimos la síntesis de nanoestructuras de $\text{La}_{0,325}\text{Pr}_{0,300}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$, analizamos la morfología de los nTs y nHs obtenidos y discutimos las diferencias debidas al uso de dos métodos diferentes de llenado de los poros de los moldes. También realizamos una caracterización exhaustiva de las propiedades magnéticas hallándose una relación entre éstas y las características morfológicas. Finalmente, mostramos resultados de una primera caracterización eléctrica de un único nT.

En lo que respecta a la síntesis, en todos los casos obtuvimos nanoestructuras con la composición, fase y estructura perovskita deseada. Las imágenes de microscopía electrónica revelaron una morfología tubular para los moldes con diámetro de poro mayores o iguales a 200 nm y cilíndrica para los de tamaño menor. En todos los casos observamos una estructura granular subyacente, cuyo tamaño característico es fuertemente dependiente del diámetro y tipo de nanoestructura (nTs o nHs) y no tan dependiente del método de llenado de los poros del molde. También pudimos observar, gracias a los patrones de difracción de electrones, que no parece haber direcciones preferenciales en cuanto a la orientación cristalina de los granos que componen las nanoestructuras.

En las muestras sintetizadas usando el método LI-A observamos en primera instancia una mayor cohesión de los granos cristalinos. Estos manifestaban a través de caras notablemente más facetadas un mejor contacto intergranular que en los casos en los que se utilizó el otro método. Además, a pesar de tener en ambos casos un tamaño de grano similar, cuando se utilizó el método LI-A observamos una menor dispersión en los valores de diámetro promedio.

Otra característica morfológica observada es que solamente en los nTs, el tamaño de grano es similar al del polvo. Esto debe estar asociado a la existencia de un canal central, a partir del cual los granos crecen libremente sin sufrir los efectos de confinamiento del material. A diferencia de esto, en los nHs el proceso de volatilización de solventes durante la síntesis, al no disponer de un canal central, compacta el material hacia el centro formando granos más pequeños.

Con respecto a las propiedades magnéticas, lo primero que observamos es que en todas las nanoestructuras está presente el fenómeno de PS. A raíz de los experimentos realizados, podemos

asegurar que una de las fases es FM, y que necesariamente debe existir al menos una fase más. La dinámica involucrada en esta coexistencia está fuertemente afectada por la nanoestructuración, ya que los resultados que obtuvimos para las nanoestructuras presentan diferencias muy importantes con respecto a los reportados en el compuesto masivo.

En general, podemos decir que las propiedades magnéticas del LPCMO dependen fuertemente de la PS presente en este compuesto. Al verse afectada por las características locales de las nanoestructuras, esto influye directamente en el comportamiento magnético de las muestras. Los bordes de grano juegan un papel fundamental ya que a pesar de tener el mismo tamaño de grano, observamos diferencias muy grandes entre las mediciones de magnetización del polvo de nanopartículas y las de los nTs.

Comparando las nanoestructuras entre sí, observamos resultados diferentes para las dos variantes del método de llenado de los poros del molde. A partir de esto encontramos una tendencia que indica que cuanto mejor es la cohesión intergranular, la dinámica entre las fases que coexisten evoluciona generando un aumento de la magnetización. Esto es consistente con los resultados reportados por Deac [145], donde muestra que en cerámicos de composición muy similar a la estudiada, la magnetización aumenta a medida que aumenta el tamaño de los granos.

Las diferencias entre los nTs y los nHs son más claras en las muestras sintetizadas utilizando el método LI-A, siendo más evidente cuando se comparan los valores de campo coercitivo.

Con respecto a las mediciones de transporte eléctrico, podemos ver por lo expuesto anteriormente, que un nT granular de LPCMO es un sistema suficientemente complejo para ser atacado en esta fase inicial donde aún estamos poniendo a punto la técnica de medición. De por sí el compuesto LPCMO en forma de cerámicos o monocristales, sigue siendo objeto de discusión sobre cómo se da microscópicamente la PS y cómo son afectadas por ella las propiedades físicas. Sin embargo, observamos cualitativamente varias características: la dependencia en temperatura dentro del rango medido y la manifestación (aparición y nucleación) de los primeros conglomerados FMs para temperaturas próximas a 200 K.

Con respecto a la técnica para medir la resistividad eléctrica de un único nT, podemos afirmar que dada la gran cantidad de pasos previos a la medición hay que minimizar al límite la probabilidad de error en cada instancia. Esto la transforma en una tarea complicada hasta que se logre poner a punto completamente. Con el objetivo de tener mayor probabilidad de éxito, en primera instancia habría que lograr manipular nanoestructuras más pequeñas, ya que se achicarían las diferencias entre las dimensiones del nT y el depósito de Au del contacto nanométrico, facilitando la realización del mismo.

En conclusión, hemos discutido la síntesis y caracterización, tanto estructural como magnética, de un conjunto de nanotubos y nanohilos realizados por dos métodos similares. Encontramos una fuerte correlación entre la estructura, el método de síntesis y el comportamiento magnético. Todas las evidencias apuntan a que las propiedades físicas están fuertemente dominadas por el fenómeno de PS, con lo cual la situación es sumamente compleja de analizar porque no es obvio como la nanoestructuración afecta a cada una de las fases y la forma en que compiten entre ellas.

La formulación de un problema, es más importante que su solución.

Albert Einstein, 1879 - 1955 d. C.

6

Nanoestructuras de otras composiciones

En este capítulo mostramos y discutimos los resultados correspondientes a nanoestructuras, de composición química diferente y características morfológicas similares a las abordadas en los capítulos 4 y 5. El origen de cada una de las muestras está asociado a responder una o más preguntas derivadas del estudio de los sistemas: $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ (LSMO), $\text{La}_{0,66}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ (LCMO) y $\text{La}_{0,325}\text{Pr}_{0,300}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$ (LPCMO). Las dos composiciones que describimos a continuación son LaMnO_3 (LMO) y $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ (LSCuO).

6.1. LaMnO_3

Luego de haber realizado la caracterización morfológica de las nanoestructuras tubulares de LSMO, LCMO y LPCMO nos llamó la atención que tanto los nTs de LSMO como los de LCMO presentan un valor similar de diámetro del grano cristalino, en cambio, los nTs de LPCMO muestran un tamaño considerablemente mayor. Dado que todas las muestras se sintetizaron en las mismas condiciones, esta diferencia debía provenir de alguna característica intrínseca de los sistemas, la cual durante el proceso de síntesis determinara el tamaño final de grano.

Según lo dicho en 3.1, luego del tratamiento con microondas no se obtiene la estructura final sino una serie de óxidos precursores cuyo número y tipo varían según la composición. Además, el principal proceso involucrado en la estabilización de la estructura cristalina es la difusión de los cationes que la componen.

Si se tiene en cuenta que tanto el LSMO como el LCMO tienen el mismo número de cationes, mientras que LPCMO tiene uno adicional, es natural preguntarse si esta es una variable relevante en cuanto a la determinación del tamaño de grano cristalino. En estos casos, cuanto mayor sea el número de especies involucradas, mayor será la cantidad de productos intermedios que deban reaccionar para alcanzar la fase deseada.

A partir de esta hipótesis y siguiendo el mismo protocolo utilizado en los casos anteriores (descrito en la página 26 de la sección 3.1), obtuvimos nTs de LMO en moldes con poros de diámetros nominales de 1000 nm y 200 nm. En todos los casos la solución de nitratos de partida tenía una concentración de 0,5M y se utilizó únicamente el método de llenado asistido (LI-A) para introducir la solución en los poros de las membranas [78].

En la figura 6.1 y 6.2 mostramos distintas micrografías correspondientes a las nanoestructuras de LMO sintetizadas en moldes con poros de 1000 nm y 200 nm respectivamente.

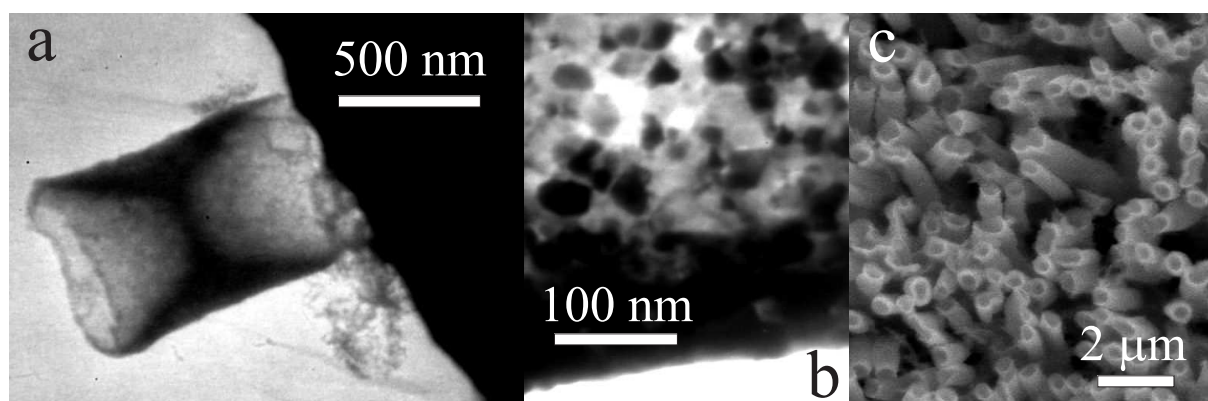


Figura 6.1: Nanotubos de LMO obtenidos en moldes de policarbonato con poros de 1000 nm de diámetro nominal. (a) Micrografía TEM de un trozo de nT. (b) Micrografía TEM de una sector de la pared de un nT donde se puede apreciar en detalle la estructura granular del mismo. (c) Micrografía SEM de un conglomerado de nTs vistos de frente.

A partir del análisis de las micrografías de estas nanoestructuras, obtuvimos los parámetros morfológicos que mostramos en la tabla 6.1.

diámetro del poro } →	200 nm	1000 nm
ϕ_o (σ_{ϕ_o}) [nm]	81 (14)	550 (120)
w (σ_w) [nm]	27 (8)	113 (86)
d (σ_d) [nm]	20 (6)	27 (7)

Tabla 6.1: Parámetros morfológicos de las nanoestructuras de LMO de distintos tamaños. ϕ_o es el diámetro exterior de la nanoestructura, σ_{ϕ_o} es la desviación estándar de ϕ_o , w es el espesor de la pared, σ_w es la desviación estándar de w , d es el diámetro del grano cristalino y σ_d es la desviación estándar de d .

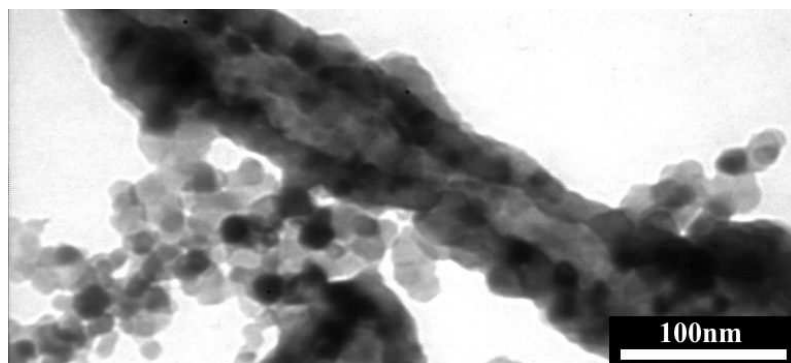


Figura 6.2: Micrografía TEM de un nT de LMO obtenido en moldes de policarbonato con poros de 200 nm de diámetro nominal.

Con estos resultados de los nTs de LMO pudimos volver sobre la pregunta original que motivó la síntesis. En la figura 6.3 mostramos los datos correspondientes a los diámetros cristalinicos de los granos que componen las paredes de los nTs de LMO, LSMO, LCMO y LPCMO sintetizados en moldes de policarbonato con poros de 200 nm y 1000 nm.

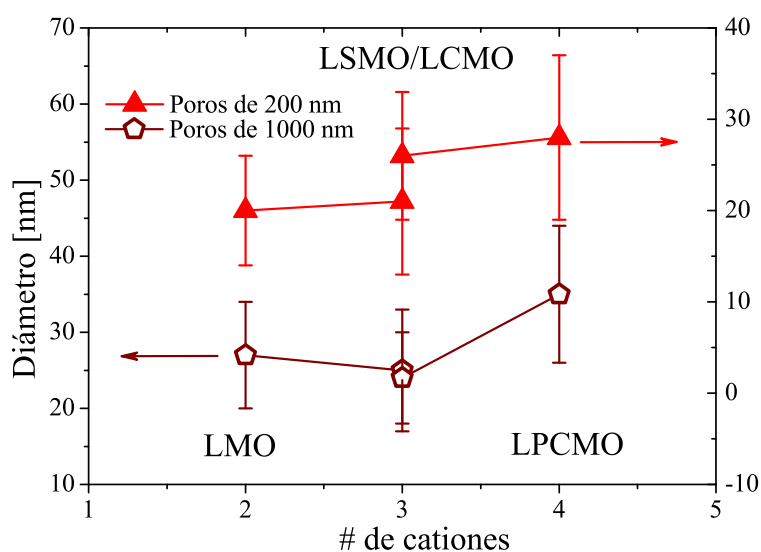


Figura 6.3: Diámetros cristalinicos de los granos que componen las paredes de los nTs sintetizados en moldes con poros de 200 nm y 1000 nm de LMO, LSMO, LCMO y LPCMO en función del número de cationes del compuesto.

Para los nTs de LMO, LSMO y LCMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm los diámetros cristalinicos (d) son prácticamente los mismos: $27 \pm 7 \mu\text{m}$, $24 \pm 6 \mu\text{m}$ y $25 \pm 8 \mu\text{m}$ respectivamente. Esto indica que d no se ve afectado al sustituir La por Sr o Ca. A diferencia de esto para las muestras de LPCMO, tanto en los nTs sintetizados en moldes con poros de 200 nm como

los sintetizados en moldes con poros de 1000 nm, el tamaño del grano cristalino ($28 \pm 9 \mu\text{m}$ y $35 \pm 9 \mu\text{m}$ respectivamente) es mayor que el correspondiente a las otras composiciones.

De lo dicho y mostrado hasta aquí es posible que exista una relación entre el tamaño de grano y el número de cationes. Sin embargo, la gran dispersión de los diámetros cristalinos con respecto a las diferencias observadas, no permite ir más allá con este análisis. Esto deja abierta la posibilidad de que otros factores, como por ejemplo los coeficientes de interdifusión de los cationes involucrados en cada caso, sean variables de control para la determinación del tamaño de grano.

Desde el punto de vista de las propiedades magnéticas, según dijimos en la sección 2.1, las características del LMO son altamente dependientes de la estequiometría del oxígeno [55]. A pesar de esto, y sin tener control de dicho parámetro, realizamos una caracterización rutinaria de las propiedades magnéticas de los nTs sintetizados.

En la figura 6.4 mostramos los resultados de magnetización en función de la temperatura, para los nTs de LMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm.

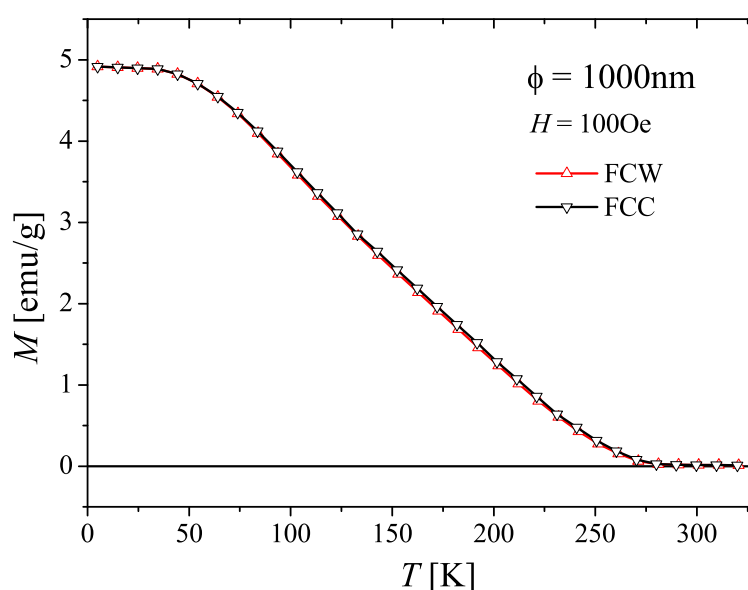


Figura 6.4: Magnetización en función de la temperatura, para los nTs de LMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm.

En la figura 6.5 mostramos, para los mismos nTs, las mediciones de magnetización en función del campo magnético realizadas a distintas temperaturas.

Últimamente, distintos autores han investigado las propiedades magnéticas de este tipo de compuestos. De estos estudios se desprende que tanto la estequiometría del oxígeno como la existencia de vacancias catiónicas juegan un papel crucial en la determinación de las propiedades magnéticas del compuesto [55, 151–153]. A partir de los resultados experimentales de las refe-

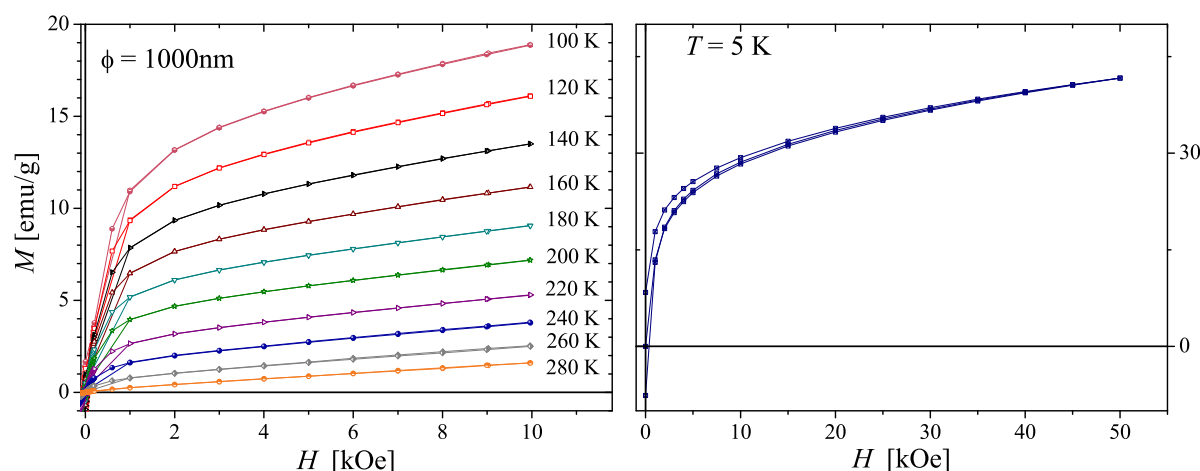


Figura 6.5: Magnetización en función del campo magnético, para los nTs de LMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm.

rencias anteriores, se deriva que los nTs de LMO poseen una fracción de vacancias catiónicas, ya que teniendo en cuenta solamente vacancias de oxígeno, no es posible justificar la presencia de una fase ferromagnética (FM) a temperaturas mayores a 200 K. De todas formas, debido a diferencias entre las muestras estudiadas y las reportadas, no pretendemos realizar una identificación unívoca. Comparando nuestros resultados con los de [55] y [151], la diferencia más importante reside en el tamaño de grano. En cambio, en las muestras de las referencias [152] y [153], que tienen un tamaño de grano similar, el método de síntesis es muy diferente.

A pesar de estas diferencias, es interesante notar que nuestros resultados de magnetización son similares a los reportados por Dezanneau y colaboradores [153] correspondientes a una muestra con tamaño de grano de 55 nm. Esta muestra, fue realizada por dicho grupo a partir de una cantidad nominal uno a uno de La y Mn, sin embargo, luego del proceso de síntesis, haciendo uso de distintas técnicas que no viene al caso discutir aquí, los autores determinaron que la estequiometría resultó $\text{La}_{0,96}\text{MnO}_{3,12}$ y la temperatura de la transición magnética $T_C \approx 250\text{ K}$. Estos resultados nos llevan a pensar que en nuestro caso deben estar presentes ambos tipos de vacancias y probablemente en una fracción similar a la reportada por Dezanneau.

6.2. $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$

La motivación original para la síntesis de nanoestructuras de LSCuO está asociada al estudio de las propiedades eléctricas de los nTs de manganitas. Este aspecto experimental del trabajo, por las limitaciones técnicas que mencionamos, no se puede concluir por el momento, por este motivo algunos de los comentarios que siguen son simplemente especulativos. Sin embargo nos pareció útil incluirlos porque son los que motivaron la fabricación de los nTs de LSCuO.

Dadas las características propias del proceso de síntesis abordado, las muestras poseen una estructura granular subyacente. Según mostramos en los capítulos 4 y 5, esta subestructura gobierna las propiedades magnéticas, y es de esperar que ocurra lo mismo con las propiedades eléctricas. Los altos valores de resistencia observados en las primeras mediciones de transporte eléctrico de un nTs de LPCMO lo avalan. Además, teniendo en cuenta que en la superficie de los granos existe una capa amorfa de aproximadamente 2 nm, es razonable pensar que desde el punto de vista del transporte eléctrico esta capa se comporte como una barrera aislante. A partir de esto es de esperar que el transporte eléctrico esté gobernado por el efecto túnel, más allá de que la estructura y características de la barrera dependan del material utilizado. Sumado a esto, el hecho de que la barrera no posea una estructura cristalina determinada nos lleva a suponer que la contribución de los bordes de grano no dependa fuertemente del material en cuestión.

Sobre esta hipótesis y con el objetivo de estudiar solamente el aporte debido a los bordes de grano, surgió la idea de sintetizar nTs de LSCuO con la misma técnica utilizada en el caso de las manganitas. En estado masivo, este compuesto transiciona hacia un estado superconductor a $T_c \simeq 38$ K, además pose una estructura cristalina similar a la de las manganitas y se han reportado métodos de síntesis por vía húmeda [154]. Por este motivo, es de esperar que por un lado se puedan sintetizar nanoestructuras de esta composición con éxito; y por otro, que la resistencia eléctrica en el estado superconductor sea únicamente consecuencia de las interfases entre los granos que conforman las paredes de los nTs.

A partir de ello y en forma análoga a las anteriores, preparamos una solución de nitratos 1 M, estequiométrica para la fórmula de $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$. Los reactivos analíticos utilizados fueron:

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, • $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, • $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Partiendo de la solución y siguiendo los pasos descritos en la sección 3.1¹ sintetizamos, utilizando el método LI-A, nanoestructuras de LSCuO en moldes con poros de 1000 nm de diámetro nominal.

En la figura 6.6 mostramos distintas micrografías de SEM correspondientes a estas nanoestructuras. En estas imágenes se puede apreciar principalmente el carácter tubular y la estructura granular de la muestra. Sin embargo, para poder apreciar la forma y tamaño de los granos, recurrimos a la microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la figura 6.7 mostramos dos micrografías TEM, de una misma zona de un nT, una de campo claro y otra de campo oscuro. En la imagen de campo oscuro podemos ver que la estructura de los granos es monocristalina. Además, producto del tratamiento térmico a mayor temperatura, el tamaño característico de los granos es considerablemente mayor que el de los nTs de manganitas. El análisis de las imágenes nos reveló los siguientes parámetros morfológicos. Diámetro exterior de la nanoestructura: $\phi_o \pm \sigma_{\phi_o} = 640 \pm 122$ nm, espesor de la pared: $w \pm \sigma_w = 215 \pm 40$ nm y diámetro del grano cristalino: $d \pm \sigma_d = 180 \pm 50$ nm.

¹La única diferencia fue que en este caso, para estabilizar la fase deseada, la temperatura del tratamiento térmico en el horno convencional fue de 900°C en lugar de 800°C.

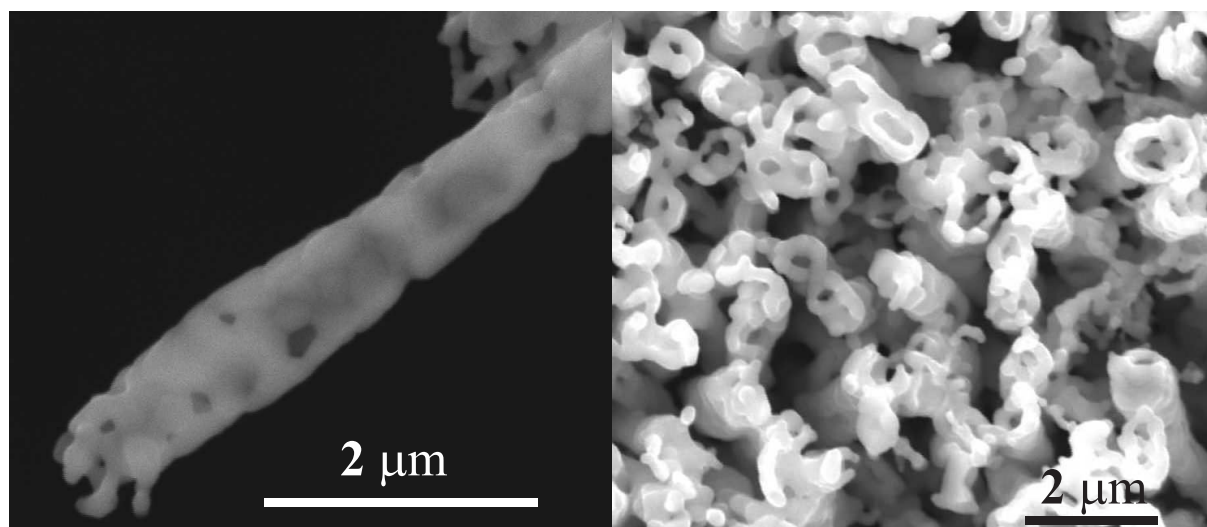


Figura 6.6: Micrografías SEM lateral (panel izquierdo) y frontal (panel derecho) de nTs de LSCuO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm de diámetro.

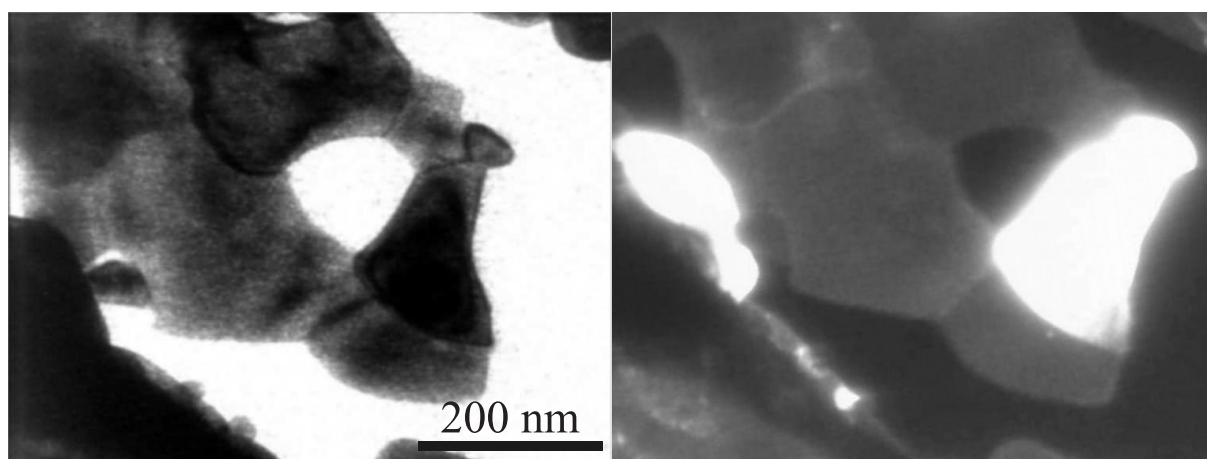


Figura 6.7: Micrografías TEM, de una misma zona de un nT de LSCuO. Tanto a la imagen de campo claro (izquierda) como a la de campo oscuro (derecha) le corresponde la misma escala.

Una vez caracterizado morfológicamente, procedimos a estudiar las propiedades magnéticas con el objetivo de observar, en caso que existiera, la fase superconductora.²

En la figura 6.8 mostramos una medición de magnetización *zero field cooling* (ZFC) con un campo magnético de 100 Oe, en la que se puede apreciar un cambio claro en el comportamiento magnético próximo a los 30 K. Esta transición de un estado paramagnético a un estado diamagnético corresponde a la transformación del material al estado superconductor.

²En esta familia de compuestos la longitud de coherencia superconductora (ξ), asociada cualitativamente al tamaño del par de Cooper, es de aproximadamente 3 nm, lo cual es mucho menor al tamaño de los granos [155].

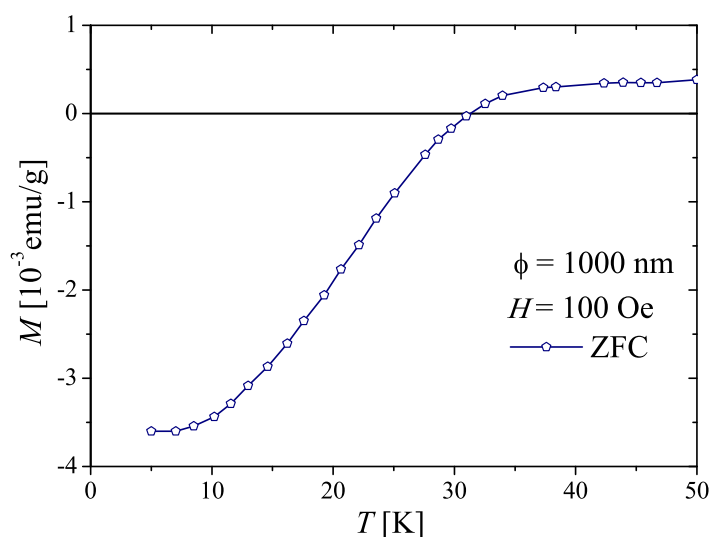


Figura 6.8: Magnetización ZFC con $H = 100$ Oe de un conjunto de nTs de LSCuO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm de diámetro nominal.

Aunque aquí no lo estamos mostrando, debemos aclarar que realizamos mediciones *field cool cooling* (FCC) observando un comportamiento análogo aunque menor en magnitud. Es importante notar que la manifestación de este comportamiento en la medición FCC es la prueba concluyente de la existencia de la superconductividad en una fracción significativa de la muestra, ya que admite como única explicación la existencia del efecto Meissner.³

Analizando la derivada de los datos de magnetización de la figura 6.8 podemos determinar que la temperatura a la cual comienza a establecerse la transición es de aproximadamente 38 K, sin embargo, la muestra como un todo se torna diamagnética ($M < 0$) alrededor de los 31 K, y en particular el punto de inflexión lo alcanza recién a los 22 K. Esto da lugar a una transición extremadamente *ancha* si se la compara con los resultados de las muestras con gran tamaño de grano. En las cuales, la $T_c \simeq 38$ K y la transición tiene un ancho de aproximadamente 4 K [154].

En este tipo de sistemas, se ha mostrado [155], que el ancho de la transición no se debe a una distribución de temperaturas de transición, sino a la presencia de juntas que dificultan el acoplamiento entre regiones superconductoras. En este contexto, la respuesta magnética de la muestra es fuertemente dependiente del campo aplicado. En la figura 6.8 el campo magnético fue de $H = 100$ Oe,⁴ mientras que las mediciones reportadas por Berg y colaboradores [154] fueron realizadas con $H = 10$ Oe, lo cual puede ser responsable del mayor ancho observado en este caso.

³Este efecto consiste en la expulsión total del flujo magnético en el interior de un material en estado superconductor. Su nombre se debe a Walter Meissner (Meißner), físico alemán (1882 - 1974).

⁴Para este tipo de compuestos se ha mostrado que con campos de hasta 100 Oe el estado superconductor es tipo Meissner [155].

A pesar de no haber realizado, hasta el día de la fecha, mediciones de transporte eléctrico en estos sistemas, los resultados de magnetización son importantes ya que por si solos dejan ver que el estado de baja temperatura de estas nanoestructuras es superconductor.

Finalmente, con el objetivo de obtener nanoestructuras superconductoras de morfología más parecida a la de las manganitas, sintetizamos otra muestra a la cual se le realizó el tratamientos térmico en el horno convencional a 800°C. Como era de esperar, según lo reportado en la referencia [154], no se logró obtener la fase deseada y el producto final no resultó ser superconductor.

6.3. Conclusiones sobre las nanoestructuras de LMO y LSCuO

A lo largo de este capítulo describimos brevemente la síntesis y principales características de dos sistemas de nanoestructuras tubulares muy diferentes. La necesidad de estudiar estos sistemas se originó al estudiar las muestras descritas en los capítulos centrales de este trabajo (capítulos 4 y 5). A partir de ello abordamos la síntesis y estudio de los nTs de LMO con el objetivo principal de observar si existía una relación entre el tamaño de grano cerámico y el número de cationes involucrados en la estructura. Debido a las características morfológicas de las muestras, no podemos afirmar fehacientemente que exista una relación entre ambos parámetros. Dado que los resultados parecen depender más del tipo de iones que de su número, los coeficientes de interdifusión de los distintos cationes, podrían ser los responsables de este fenómeno.

Luego del análisis morfológico, reportamos las características magnéticas más relevantes. Podemos destacar la presencia de un comportamiento tipo FM para temperaturas menores a 260 K, el cual sólo se puede explicar asumiendo la presencia de vacancias catiónicas además de una estequiometría de oxígeno mayor a 3.

Independientemente del caso anterior, sintetizamos muestras de LSCuO con el objetivo de abordar el estudio de la resistencia eléctrica asociada a las interfases existentes entre los granos que conforman las nanoestructuras. A pesar de no contar con mediciones de transporte eléctrico en estas muestras, realizamos la caracterización morfológica y magnética. A partir de esta última, es evidente que los nTs de LSCuO se encuentran en un estado superconductor a baja temperatura.

La menor temperatura de síntesis para la cual obtuvimos nanoestructuras superconductoras es 900°C, lo cual representa 100°C más que la temperatura a la cual se sintetizaron las muestras de manganitas. Por este motivo si se compara la morfología de ambos sistemas, es claro el motivo por el cual el tamaño de grano cerámico de los nTs de LSCuO es considerablemente mayor.

Comparado los resultados de las nanoestructuras superconductoras con los reportados para cerámicos de esta misma composición y gran tamaño de grano, la diferencia más notable es el *ancho* de la transición. En el caso de las nanoestructuras, la transición abarca un rango de temperaturas más de 5 veces mayor al típicamente observado en los cerámicos. Esta diferencia probablemente no esté asociada a una distribución de temperaturas de transición, sino a la acción del campo magnético sobre las junturas que acoplan distintas regiones superconductoras.

Parte III

Conclusiones

La menor parte de lo que ignoramos, es mayor que todo cuanto sabemos.

Platón, 427 - 347 a. C.

7

Conclusiones generales

En esta tesis doctoral estudiamos distintas características y propiedades físicas de un amplio conjunto de nanoestructuras magnéticas. En particular nos enfocamos en las propiedades magnéticas de nanotubos (nTs) y nanohilos (nHs) de manganitas de $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ (LSMO), $\text{La}_{0,66}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ (LCMO) y $\text{La}_{0,325}\text{Pr}_{0,300}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$ (LPCMO). También hemos analizado y discutido las características morfológicas de todas las muestras, las propiedades eléctricas de nanotubos individuales de LPCMO, y sintetizado nTs de LaMnO_3 (LMO) y $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ (LSCuO) con el objetivo de responder preguntas puntuales derivadas del estudio de las otras composiciones.

En este capítulo, a modo de resumen, resaltamos las conclusiones más importantes y representativas del trabajo descrito en los capítulos 4, 5 y 6. En dichos capítulos presentamos las conclusiones de cada caso en particular, mientras que aquí buscamos enfatizar los puntos en común y las características generales de este tipo de sistemas.

Desde el punto de vista morfológico, la característica más relevante de las nanoestructuras es su carácter tubular o cilíndrico. Observamos que las muestras sintetizadas en moldes de policarbonato con poros de diámetro menor a un cierto umbral resultan ser macizas (hilos), mientras que las sintetizadas en poros de mayor tamaño resultan ser huecas (tubos). El valor de dicho umbral depende sutilmente de la composición de las muestras, para LSMO y LCMO se encuentra entre 100 nm y 200 nm, mientras que para LPCMO es mayor (200 nm).

Otra característica morfológica común a todas las muestras es la estructura granular. Valiéndonos de diagramas de difracción de electrones corroboramos que la orientación cristalina de los granos es aleatoria. La forma de dichos granos es irregular y los tamaños, en los casos de las manganitas, oscilan entre 7 nm y 35 nm dependiendo de la muestra en cuestión. Encontramos una diferencia clara entre el tamaño de los granos que componen los nTs y el de los que componen los nHs, siendo en este último caso, entre la mitad y un tercio de los primeros. Además, comparando entre muestras de la misma composición, el tamaño de grano de los nTs es muy similar al del polvo. Esto nos da la pauta de que, en el caso de los nanotubos, el crecimiento de los granos dentro de los poros del molde (solución confinada), es similar al que se da en la síntesis de nanopulvos (solución sin estar confinada).

También observamos, en los nTs, que el tamaño de grano en las muestras de LPCMO es mayor que en las de LSMO y LCMO. Con el objetivo de profundizar este aspecto, estudiamos las características morfológicas de nTs de LMO. Encontramos que las distribuciones de tamaños de grano tienen una dispersión suficientemente grande como para corroborar cualquier tendencia. Esto deja abierta la posibilidad de que otros factores, como por ejemplo los coeficientes de interdifusión de los cationes involucrados en cada caso, sean variables de control para la determinación del tamaño de grano.

Diferente es la situación de los nTs de LSCuO donde observamos un tamaño de grano considerablemente mayor, de aproximadamente 180 nm, debido al aumento en la temperatura del tratamiento térmico post-microondas.

Históricamente las primeras estructuras estudiadas fueron las de LPCMO. En este caso, se han ensayado dos métodos diferentes para introducir la solución en los poros de los moldes, encontramos una mejor cohesión intergranular en las muestras realizadas a través del método de llenado asistido (LI-A), lo cual determinó que el resto de las nanoestructuras estudiadas se prepararan a partir de este método.

Desde el punto de vista magnético, podemos separar las muestras estudiadas en cuatro grupos. En general, observamos que cuando reducimos las dimensiones características de estos materiales los cambios en las temperaturas de transición son pequeños, pero el resto de sus propiedades magnéticas son notablemente afectadas. Para seguir el mismo orden que en el resto del texto, comenzamos con el grupo de LSMO y LCMO, cuyas características y propiedades son muy similares, pasando de un estado paramagnético de alta temperatura a uno ferromagnético para temperaturas menores a la temperatura de Curie. Otro grupo es el de las nanoestructuras de LPCMO, sus propiedades a baja temperatura están dominadas por la separación de fases (PS). Un tercero es el constituido por la muestra de LMO, donde encontramos un estado magnético de baja temperatura difícil de interpretar debido a la presencia de vacancias catiónicas e indeterminación de la estequiometría de oxígeno. Por último, los nTs de LSCuO, claramente diferentes al resto, presentan una transición superconductora a baja temperatura.

El primero de los grupos, compuesto por las nanoestructuras de LSMO y LCMO fue el más estudiado desde el punto de vista magnético, ya que, al ser homogénea la fase Ferromagnético (FM) de baja temperatura, permitió realizar una interpretación de las mediciones en términos de modelos conocidos. Determinamos que los granos que constituyen las paredes de los nTs son monodominios magnéticos. Además, rodeando al monodominio en la superficie de los granos, existe una capa magnéticamente muerta de aproximadamente 2 nm de espesor, afectando fuertemente la interacción de intercambio directo entre los granos. Esto ocasiona que los monodominios se encuentren prácticamente desacoplados.

En todos los ciclos de histéresis observamos dos contribuciones a la magnetización del sistema. Una domina el comportamiento de los ciclos para valores pequeños de campo magnético y está asociada a los monodominios FMs de los granos cristalinos. La otra tiene una dependencia lineal con el campo, y podría estar asociada a la existencia de pequeños conglomerados FMs, de entre 0,5 y 2 nm³, acoplados en forma AFM dentro de la Capa magnéticamente muerta (MDL).

Mostramos que la cantidad total de material que aporta a la magnetización del sistema aumenta a medida que aumenta el campo máximo del ciclo. En este contexto, el origen de esto está asociado a la acción del campo magnético sobre los agregados FMs que se encuentran en la superficie de los granos.

En este conjunto de muestras, complementando los ciclos de histéresis con experimentos de magnetización remanente isotérmica y desmagnetización DC, pudimos estudiar las interacciones entre los monodominios magnéticos. Encontramos que las interacciones son débiles, de origen claramente dipolar, no dependen del diámetro externo de las nanoestructuras e incluso son similares a las de la muestra en polvo. Esto, sumado a que los tamaños de grano del polvo y las nanoestructuras son muy similares, confirma que las interacciones dominantes están asociadas a los granos y no a los nTs o nHs como un todo. Teniendo en cuenta además los valores de campo coercitivo, la imagen de una configuración tipo *fanning*¹ para los momentos magnéticos de los monodominios es la que mejor concuerda para el proceso de inversión de la magnetización. Realizando experimentos de resonancia ferromagnética en muestras con nTs de LSMO parcialmente alineados, confirmamos la existencia de una pequeña anisotropía de forma asociada a la geometría tubular. El valor de esta anisotropía resulta ser aproximadamente un orden de magnitud menor que la anisotropía de forma de los granos.

El análisis de los diagramas FORC, en el contexto del modelo formulado por Pike y colaboradores [118], indica que estamos en presencia de un campo de interacciones que varía aleatoriamente de una partícula a otra. Esto indica que no solamente el carácter granular de las nanoestructuras, sino que su distribución de tamaños y formas, juegan un papel importante.

En el caso de las nanoestructuras de LPCMO, la situación es considerablemente distinta dado que la PS tiene un rol preponderante en las propiedades magnéticas de todas las nanoestructuras estudiadas. A partir de los experimentos realizados, podemos asegurar que una de las fases es

¹Como dijimos en la parte central de la tesis, este vocablo inglés, sin análogo castellano, hace referencia a una configuración de los momentos magnéticos tipo *zig-zag*.

FM, y que necesariamente debe existir al menos una fase más². En este contexto, al reducir las dimensiones del sistema y afectar a la dinámica de la PS, afectamos las propiedades macroscópicas del material modificando la fracción relativa de cada una de las fases que coexisten. En estos casos, las tensiones relacionadas con el pequeño tamaño de los granos y la gran fracción de superficie que conforma la muestra, puede afectar fuertemente a la fase con orden de carga (CO) generando regiones Paramagnético (PM) donde la carga se encuentra desordenada (CD) [148].

Las diferencias entre los resultados obtenidos para las nanoestructuras y los reportados en el compuesto masivo se deben principalmente a la forma en que afectamos la PS y no a cambios en las propiedades de las fases por separado. Sin embargo, comparando las mediciones del polvo de nanopartículas y las de los nTs, podemos ver que son claramente diferentes a pesar de tener tamaño de grano muy similar. Esto nos da la pauta de que no solamente la cantidad de bordes de grano que hay en la muestra es relevante, sino también sus características microscópicas, especialmente en muestras como estas donde la fracción de material que pertenece a la superficie de los granos es muy grande.

Producto de la PS no se puede realizar en este tipo de sistemas un análisis similar al de los nTs de LSMO y LCMO, porque al cambiar la temperatura o el campo magnético, cambia la fracción de fase FM. De todas formas, considerando la información obtenida de las micrografías TEM, esperamos que las regiones FM sean esencialmente monodominios magnéticos, ya que la coexistencia con las regiones de CO / CD limitarían fuertemente el tamaño de los dominios FMs llevándolos a dimensiones para las cuales no sea favorable energéticamente la formación de paredes.

Comparando nanoestructuras similares, realizadas con distintos métodos de llenado de poros, mostramos que cuanto mejor es la cohesión intragranular, la PS evoluciona aumentando la magnetización, lo cual es consistente con resultados previos [145].

Con respecto a las nanoestructuras de LMO, podemos destacar la presencia de un comportamiento tipo FM para temperaturas menores a 260 K, el cual sólo se puede explicar acudiendo a la presencia de vacancias catiónicas además de una estequiometría de oxígeno mayor a 3.

Para finalizar lo concerniente a las propiedades magnéticas, debemos agregar que a partir de las mediciones de magnetización en función de la temperatura realizada a los nTs de LSCuO pudimos determinar que alrededor de 38 K comienza la transición hacia un estado superconductor de baja temperatura. Dicha transición ocurre en un rango de temperaturas más de 5 veces mayor al típicamente observado en los cerámicos, lo cual probablemente tenga su origen en el efecto del campo sobre las junturas que acoplan distintas regiones superconductoras.

Por último, debemos resaltar que en las mediciones de transporte eléctrico de un único nT granular de LPCMO, a pesar de la complejidad del sistema físico en sí, pudimos observar cualitativamente algunas características interesantes que se pueden asociar al material masivo. Para

²Esta fase, según las propiedades del compuesto en estado masivo, sería del tipo CO.

valores pequeños de corriente observamos una fuerte dependencia de las propiedades eléctricas con el valor absoluto y el sentido de la corriente. Podemos resaltar que a pesar de lo cualitativo de este resultado, fruto de una estrecha colaboración con investigadores del laboratorio de bajas temperaturas, pudimos realizar la primera medición de transporte eléctrico en nanoestructuras individuales de este tipo realizada íntegramente en el Centro Atómico Bariloche (CAB).

A modo de perspectiva a futuro, podemos decir que para dar un próximo paso en la caracterización eléctrica de nanoestructuras individuales es necesario establecer cuatro contactos sobre el nT en lugar de dos. Estimamos que, con el método actual, esto es más factible si pudiéramos manipular nanoestructuras de menor diámetro externo. También sería de utilidad realizar este tipo de trabajos sobre nTs de LSMO o LCMO, ya que al ser sistemas más homogéneos en cuanto a sus propiedades magnéticas, el análisis de los resultados y la interpretación serían más directos. Lo mismo podemos decir en cuanto a los nTs superconductores de LSCuO ya que a pesar de tener una morfología sutilmente diferente, es de interés el estudio de sus propiedades eléctricas. En este contexto somos conscientes de que mucho queda por delante, pero la experiencia acumulada en el transcurso de este trabajo y el equipamiento especializado que se está incorporando nos permite ser optimistas en cuanto a lograr sistematizar este tipo de experimentos en un futuro relativamente cercano.

También consideramos que sería interesante extender el estudio de las propiedades magnéticas a nTs de LSMO y LCMO con distinto tamaño de grano. Esto nos permitiría confirmar fehacientemente el rol dominante de la anisotropía de forma de los granos. En este sentido, una estrategia posible sería someter las muestras a distintos tratamientos térmicos para lograr el aumento del grano cristalino.

Finalmente, para profundizar el estudio de la relación entre el tamaño de grano y la composición química de los nanotubos, se podría complementar este trabajo con la síntesis de nuevas estructuras con el mismo número de cationes pero distintos elementos en el sitio A de la perovskita.

Parte IV

Complementos

Lo que llamamos casualidad no es más que la ignorancia de las causas físicas.

Leibniz, 1646 - 1716 d. C.

Apéndices

El objetivo de los apéndices A y B es el de mostrar una mayor cantidad de imágenes de las nanoestructuras realizadas a lo largo de este trabajo, sin distraer excesivamente la atención en la parte central de la tesis.

En el apéndice C se detallan los trabajos publicados a lo largo de este doctorado. Se incluyen los trabajos directamente asociados a la tesis y los realizados en colaboración.



Micrografías de $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0,66}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$

En este apéndice se muestran distintas imágenes de las nanoestructuras de LSMO y LCMO junto a breves descripciones de las mismas.

En la figura A.1 presentamos dos imágenes TEM de campo claro correspondientes a nanoestructuras de LSMO sintetizadas en moldes con poros de diámetro nominal de 100 nm. En este caso, el diámetro de las nanoestructuras resultantes es muy próximo al valor que marca la frontera entre la formación de nTs y nHs. En el cuadro a) se muestra el detalle de la estructura y

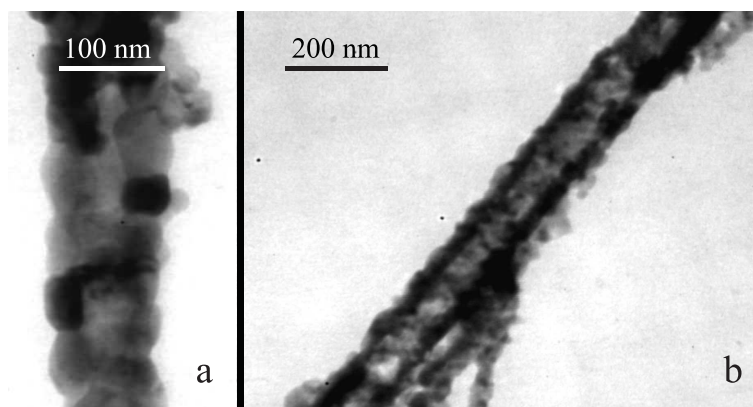


Figura A.1: Micrografías TEM de campo claro correspondientes a nanoestructuras de LSMO sintetizados en moldes con poros de 100 nm de diámetro nominal.

cohesión de los granos, mientras que en el cuadro b) se puede apreciar con mayor claridad la pared de del nT.

En la figura A.2 las micrografías TEM, tanto de campo claro (a) como campo oscuro (b) corresponden a un mismo nT de LSMO sintetizado en poros de 600 nm de diámetro nominal.

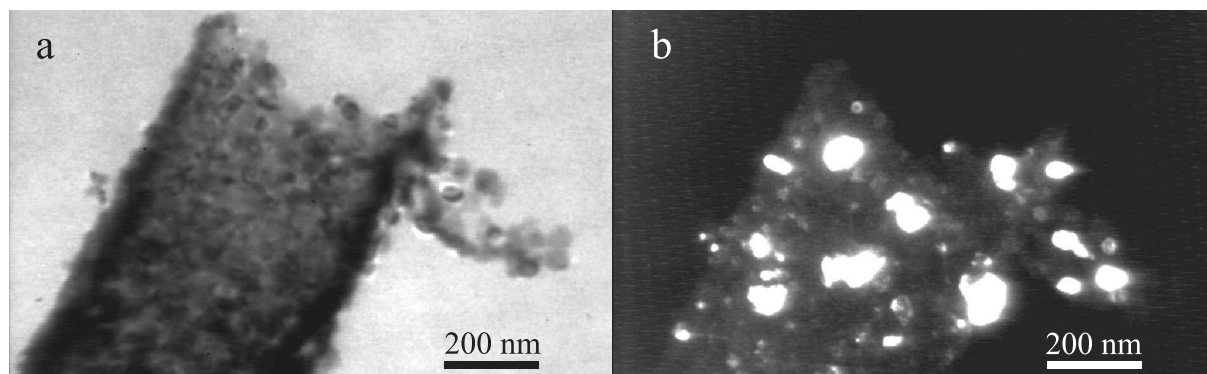


Figura A.2: Micrografías TEM de campo claro (a) y campo oscuro (b) correspondientes a una misma nanoestructura de LSMO sintetizada en poros de 600 nm de diámetro nominal.

La figura A.3 muestra tres micrografías TEM correspondientes a nTs de LSMO sintetizados en moldes con poros de 1000 nm de diámetro nominal. En todos los casos, los tonos de gris han sido invertidos, ya que en estas imágenes en negativo se observan mejor los detalles. Los cuadros (a) y (b) corresponden a imágenes de campo claro donde se puede apreciar el carácter tubular

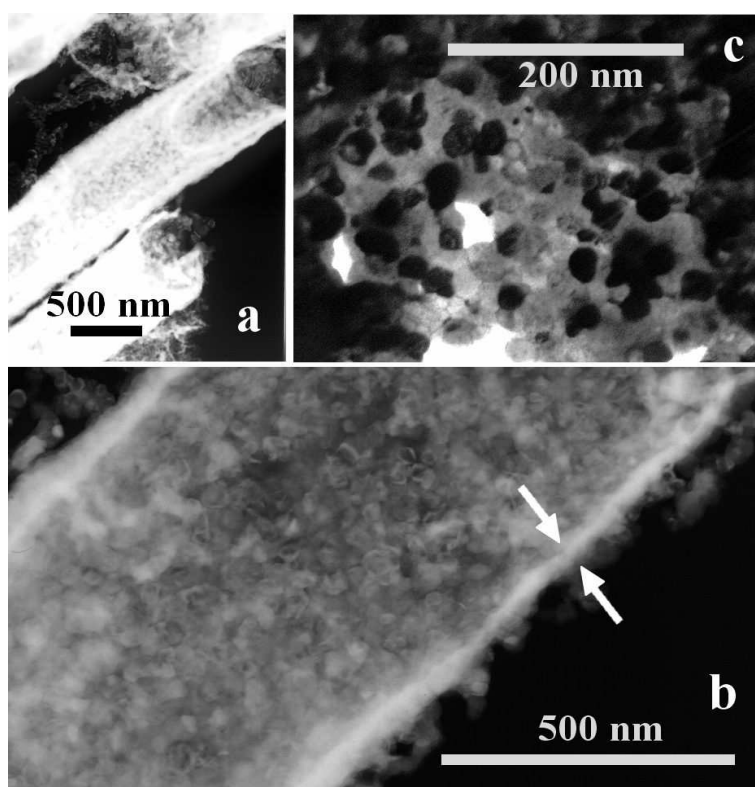


Figura A.3: Micrografías TEM de campo claro (a), (b) y campo oscuro (c) correspondientes a distintas nanoestructuras de LSMO sintetizada en moldes con poros de 1000 nm de diámetro nominal.

de estas nanoestructuras y la morfología de la pared. El cuadro (c) corresponde a una imagen de campo oscuro de la pared de un nT, donde queda en evidencia la estructura granular.

Las imágenes A.4 y A.5 muestran a través de distintas técnicas (TEM y SEM respectivamente) un fenómeno observado únicamente y en forma muy poco frecuente en los nTs sintetizados en moldes con poros de 1000 nm. Este consiste en la expulsión violenta, durante el tratamiento con microondas, de parte de la solución introducida en los poros del molde de policarbonato. Como resultado de esto se obtienen, luego de la evaporación de los solventes, estructuras similares a *burbujas* en el extremo del nT.

Este fenómeno está relacionado directamente con la dinámica del proceso de síntesis y deja en evidencia que en el interior de los poros de mayor diámetro (o al menos en algunos de ellos), la temperatura de la solución supera el punto de ebullición. A partir de esto, se produce la expulsión de parte del contenido del poro hacia el exterior y la consiguiente formación de las burbujas.

El hecho de que este fenómeno sólo lo hayamos observado en los nTs de mayor tamaño probablemente esté asociado a la cantidad de solución contenida en los poros en estos casos, ya que es a esta última a la que se le transfiere la energía del campo de microondas y no al policarbonato del molde.

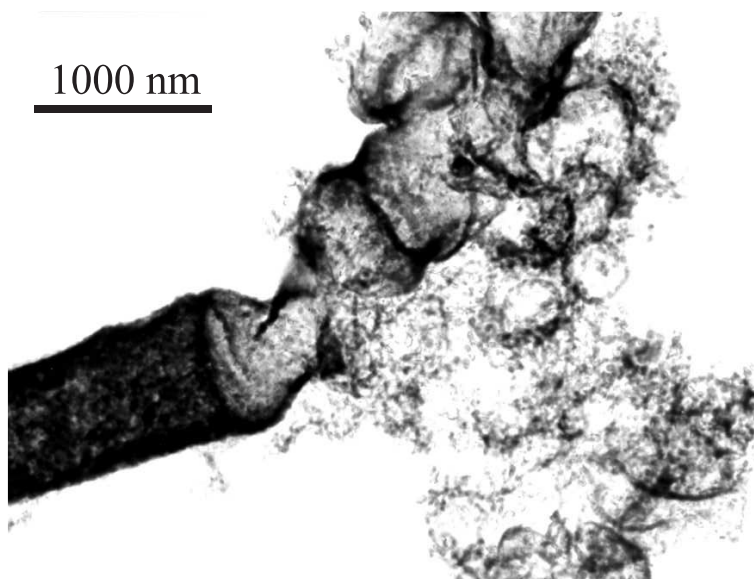


Figura A.4: Micrografía TEM de campo claro de un nT de LSMO sintetizado en poros de 1000 nm de diámetro nominal. La estructura observada en el extremo del nT está asociada a la expulsión de parte de la solución introducida en los poros durante el proceso de síntesis.

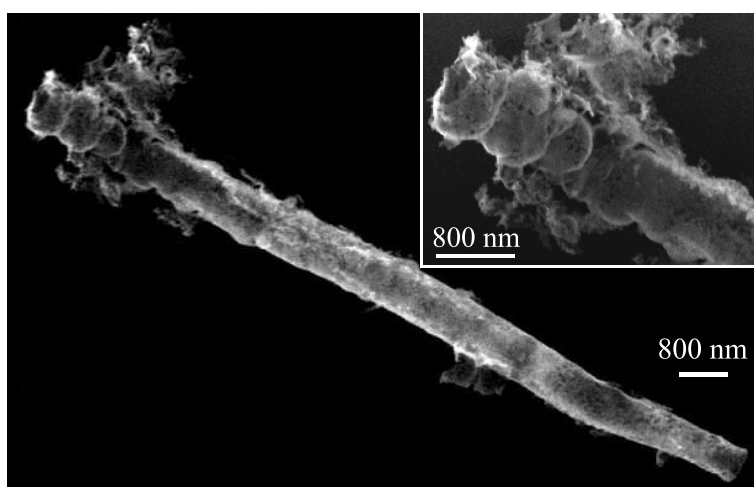


Figura A.5: Micrografía SEM un nT de LCMO sintetizado en poros de 1000 nm de diámetro nominal. En el cuadro interior se muestra en detalle el extremo del nT, donde se forman estas estructuras tipo *burbujas*.

Como últimas imágenes de este apéndice, mostramos en la figura A.6 y A.7 micrografías TEM de alta resolución de la zona exterior de los granos que constituyen las nanoestructuras de LSMO. El objetivo aquí es complementar la información que discutimos en la página 71, oportunidad en la que mostramos imágenes (figura 4.9) correspondientes a nanoestructuras de LCMO.

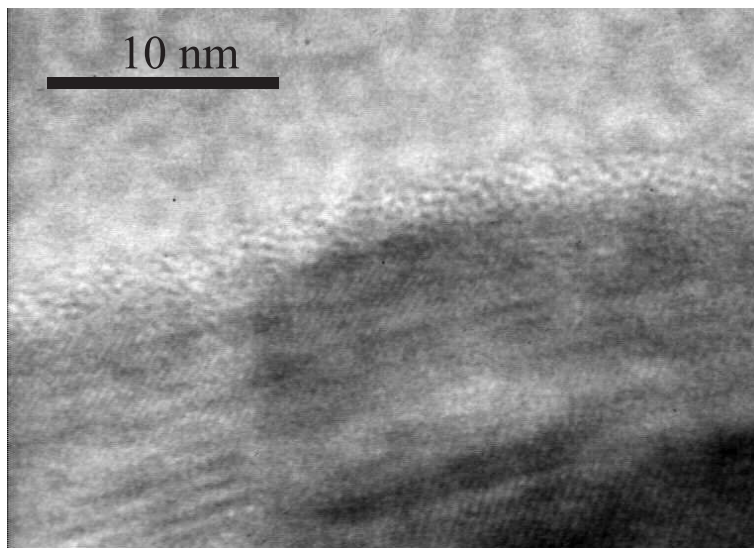


Figura A.6: Micrografías TEM de alta resolución de los granos que forman las nanoestructuras de LSMO. En la zona periférica del grano se puede observar una región amorfa asociada a la MDL.

En la figura A.6 podemos observar, al igual que en los granos de las nanoestructuras de LCMO, una delgada capa superficial amorfa de aproximadamente 2 nm. Sin embargo, en la figura A.7 a diferencia del caso anterior, la estructura cristalina se mantiene sin cambios importantes hasta el borde del grano.

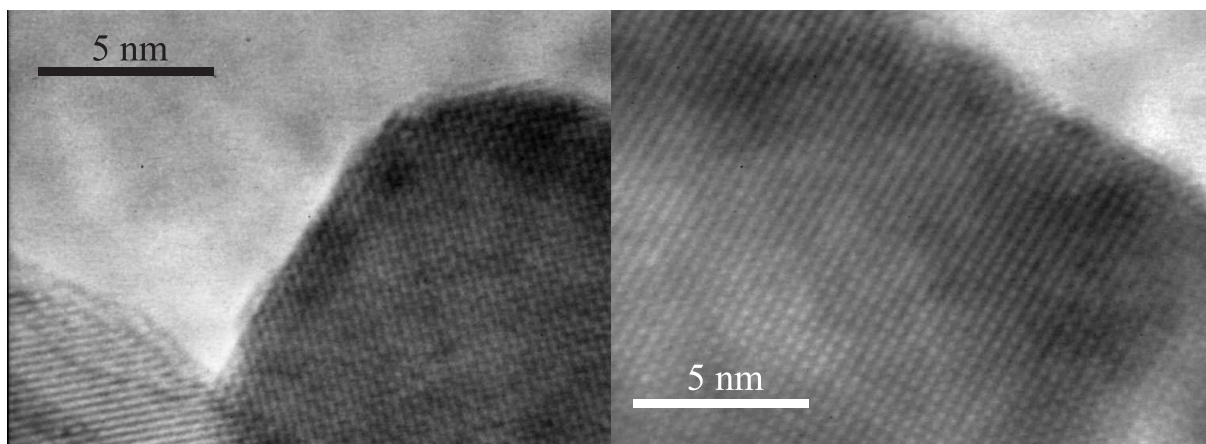


Figura A.7: Micrografías TEM de alta resolución de los granos que forman las nanoestructuras de LSMO. En este caso, la región amorfa no existe o es a lo sumo de unas pocas celdas unidad.

B

Micrografías de $\text{La}_{0,325}\text{Pr}_{0,300}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$

En este apéndice se muestran distintas imágenes de las nanoestructuras de LPCMO junto a breves descripciones de las mismas.

En la figura B.1 se muestran imágenes SEM de nTs sintetizados en moldes con poros de diámetro nominal de 1000 nm por el método LI-A. En el cuadro a) se muestra el detalle de la estructura granular de la pared del nT del cuadro b). En el cuadro c) se muestra una vista lateral de un conjunto de nTs que luego de la síntesis no han sido dispersados.

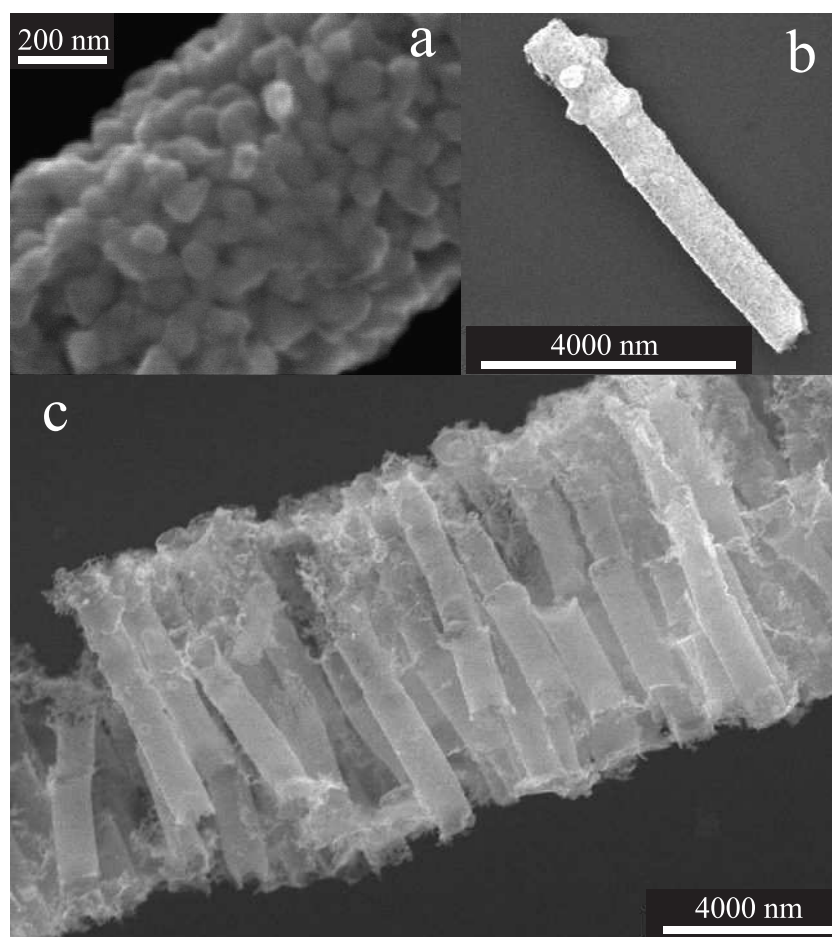


Figura B.1: Imágenes SEM de nTs sintetizados por el método LI-A en moldes con poros de 1000 nm. a) Detalle de la estructura granular de la pared del nT. b) Nanotubo aislado luego de ser dispersado en alcohol isopropílico. c) Vista lateral de un conjunto de nTs que luego de la síntesis no han sido dispersados.

En la figura B.2 se muestran dos imágenes TEM de un nT sintetizado en moldes de 1000 nm por el método LI-A. En el panel izquierdo, la imagen de campo claro nos permite apreciar las dimensiones de la pared del nT. En el panel derecho, la imagen de campo oscuro muestra el detalle de la estructura granular de la pared del mismo.

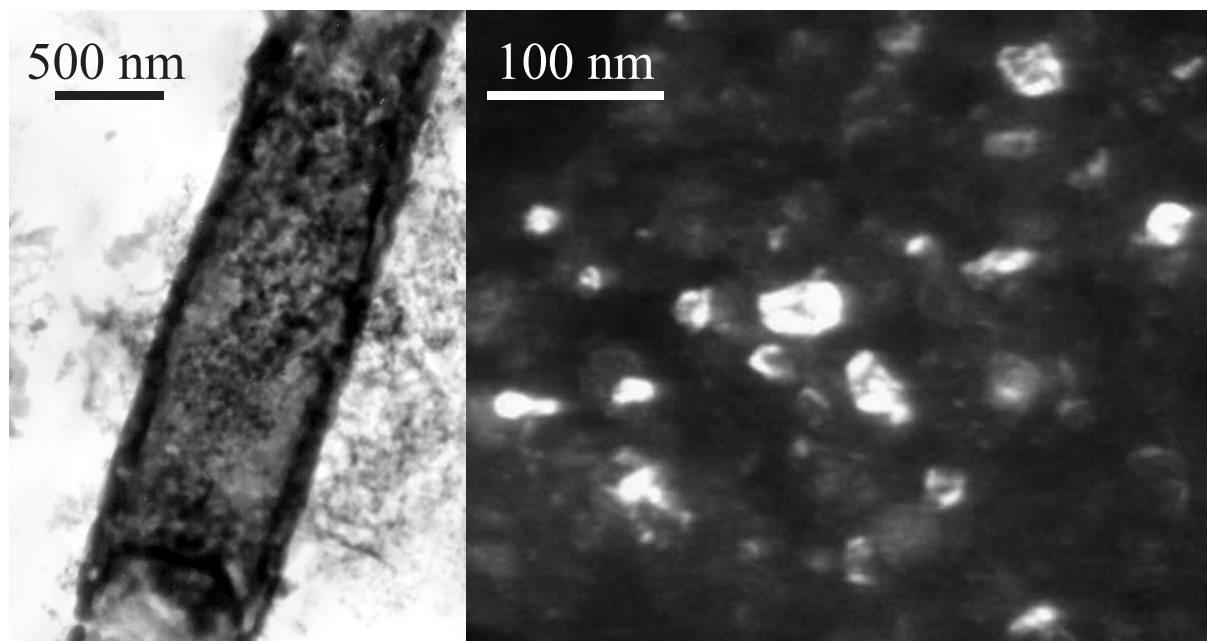


Figura B.2: En el panel izquierdo, la imagen TEM de campo claro nos permite apreciar las dimensiones de la pared de un nT sintetizado por el método LI-A en un molde con poros de 1000 nm de diámetro nominal. En el panel derecho, la imagen de campo oscuro muestra el detalle de la estructura granular de la pared del mismo.

En la figura B.3, se pueden observar dos micrografías TEM correspondientes al mismo nH sintetizado por el método LI-A en un molde con poros de 100 nm de diámetro nominal. La micrografía del panel izquierdo es una imagen de campo claro, mientras que la del panel derecho es de campo oscuro. Los pequeños puntos oscuros de la imagen del panel derecho corresponden a granos del nH con la misma orientación cristalina.

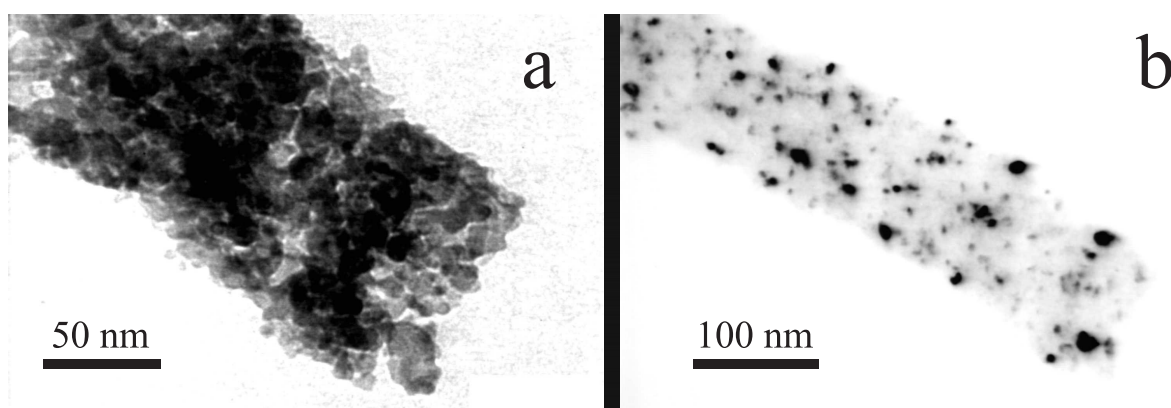


Figura B.3: Micrografía TEM de campo claro (a) y campo oscuro (b) de un nH sintetizado por el método LI-A en un molde con poros de 100 nm de diámetro nominal.

En la figura B.4, al igual que en la figura anterior, se pueden observar dos micrografías TEM de campo claro (a) y oscuro (b), correspondientes al mismo nH sintetizado por el método Ll-A en un molde con poros de 50 nm de diámetro nominal. Los pequeños puntos oscuros de la imagen del panel derecho corresponden a granos del nH con la misma orientación cristalina.

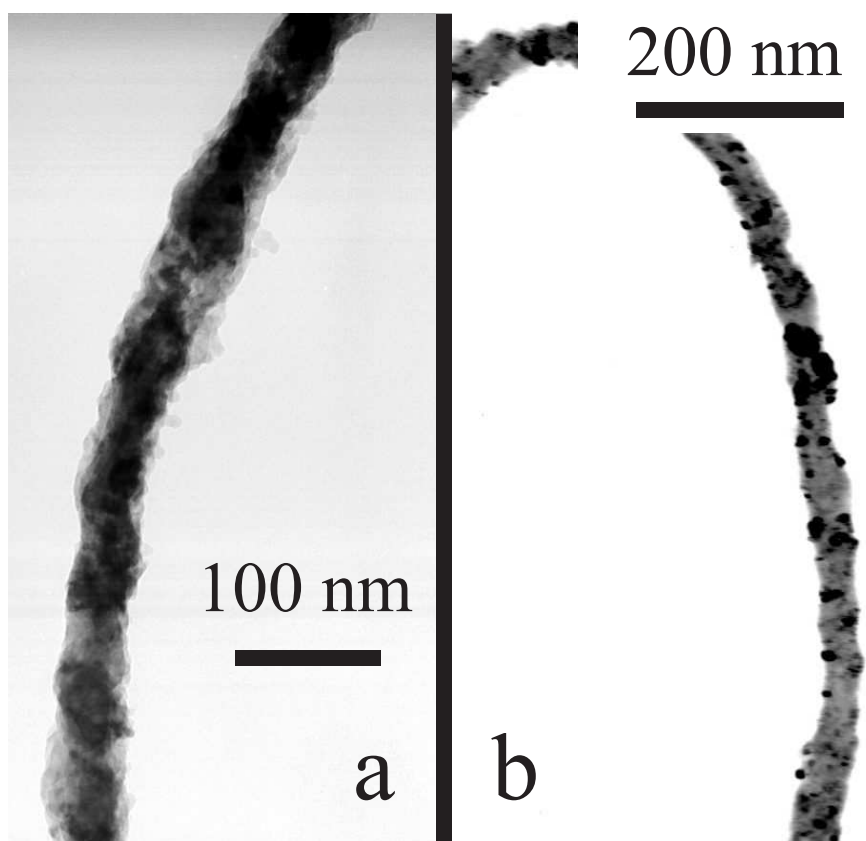


Figura B.4: Micrografía TEM de campo claro (a) y campo oscuro (b) del mismo nH sintetizado por el método Ll-A en un molde con poros de 50 nm de diámetro nominal.



Trabajos publicados durante el doctorado

Publicaciones directamente asociados al trabajo de tesis

1. *Dynamic response of magnetic nanoparticles arranged in a tubular shape.* J. Curiale, R. D. Sánchez, C. A. Ramos, A. G. Leyva and A. Butera. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **320**, (2008), e218 – e221.
2. *Magnetic interactions in ferromagnetic manganite nanotubes of different diameters.* J. Curiale, R. D. Sánchez, H. E. Troiani, A. G. Leyva and P. Levy. *Applied Surface Science*, **254**, (2007), 368 – 370.
3. *Magnetism of manganite nanotubes constituted by assembled nanoparticles.* J. Curiale, R. D. Sánchez, H. E. Troiani, C. Ramos, H. Pastoriza, A. G. Leyva and P. Levy. *Physical Review B*, **75**, (2007), 224410-1– 224410-9.
4. *Relationship between the syntesis parameters and the morphology of manganite nanoparticle - assembled nanostructures.* A. G. Leyva, H. E. Troiani, C. J. Curiale, R. D. Sánchez and P. Levy. *Physica B*, **398**, (2007), 344 – 347.
5. *Nanoparticles of $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.33, 0.20$) Assembled into hollow Nanostructures for Solid Oxide Fuel Cells.* A. G. Leyva, J. Curiale, H. Troiani, M. Rosenbusch, P. Levy and R. D. Sánchez. *Disclosing materials at the nanoscale. Advances in Science and Technology*, **51**, (2006), 54 – 59.

6. *Room temperature ferromagnetism in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ nanoparticle assembled nanotubes.* J. Curiale, R. D. Sánchez, H. E. Troiani, A.G. Leyva y P. Levy. *Applied Physics Letters*, **87**, (2005), 043113-1–043113-3.
7. *Morphological and magnetic characterization of manganites oxide based nanowires and nanotubes.* J. Curiale, R. D. Sánchez, H. E. Troiani, H. Pastoriza, P. Levy y A.G. Leyva. *Physica B*, **354**, (2004), 98 – 103.
8. *Synthesis route for obtaining manganese oxide-based nanostructured.* A. G. Leyva, P. Stoliar, M. Rosenbusch, P. Levy, J. Curiale, H. Troiani y R. D. Sánchez. *Physica B*, **354**, (2004), 158 – 160.
9. *Microwave assisted synthesis of manganese mixed oxide nanostructures using plastic templates.* A. G. Leyva, P. Stoliar, M. Rosenbusch, V. Lorenzo, P. Levy, C. Albonetti, M. Cavallini, F. Biscarini, H. E. Troiani, J. Curiale y R. D. Sánchez. *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, (2004), 3949 – 3953

Publicaciones en colaboración

1. *Magnetic Behavior of Single $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ Nanotubes: Surface and Shape Effects.* M. I. Dolz, W. Bast, D. Antonio, H. Pastoriza, J. Curiale, R. D. Sánchez y A. G. Leyva. *Journal of Applied Physics*, **103**, (2008), 083909-1–083909-5.
2. *Study of magnetic properties of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ nanotubes by Monte Carlo simulation.* A. Cuchillo, P. Vargas, P. Levy, R. D. Sánchez, J. Curiale, A. G. Leyva y H. E. Troiani. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **320**, (2008), e331 – e334.

Publicaciones en colaboración, en temas diferentes al de esta tesis

1. *Probing phase coexistence and stabilization of the spin-ordered ferrimagnetic state by calcium addition in the $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Co}_2\text{O}_{5.5}$ layered cobaltites using neutron diffraction.* G. Aurelio, J. Curiale, R. D. Sánchez y G. J. Cuello. *Physical Review B*, **76**, (2007), 214417-1–214417-10.
2. *Magnetic characterization of Vanadium Oxide/Polyaniline nanotubes.* M. E. Saleta, J. Curiale, H. E. Troiani, S. Ribeiro Guevara, R. D. Sánchez, M. Malta y R. M. Torresi. *Applied Surface Science*, **254**, (2007), 371 – 374.

3. *Effects on the physical properties of cation substitution in the layered cobaltites* $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Co}_2\text{O}_{5.5}$. G. Aurelio, J. Curiale, R. D. Sánchez and G. J. Cuello. *Physica B*, **398**, (2007), 223 – 228.
4. *Magnetic behavior of Ca_2NiWO_6 double perovskite*. C. A. López, J. Curiale, M del C. Viola, J. C. Pedregosa and R. D. Sánchez. *Physica B*, **398**, (2007), 256 – 258.
5. *Influence of Ni doping on Vanadium Oxide / Hexadecylamine multiwall nanotubes*. M. E. Saleta, J. Curiale, H. E. Troiani, S. Ribeiro Guevara, R. D. Sánchez, M. Malta and R. M. Torresi. *Physica B*, **398**, (2007), 333 – 336.
6. *Study of phase separation through the charge order to ferromagnetic crossover in* $(\text{La}_y\text{Pr}_{1-y})_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. J. Curiale, C. A. Ramos, P. Levy, R. D. Sánchez, G. Aurelio and F. Rivadulla. *Physica B*, **384**, (2006), 65 – 67.
7. *Effects of oxygen non-stoichiometry on the physical properties of the $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered cobaltites*. G. Aurelio, J. Curiale and R. D. Sánchez. *Physica B*, **384**, (2006), 106 – 109.
8. *Characterization of the charge order to ferromagnetic crossover behavior in* $(\text{La}_y\text{Pr}_{1-y})_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. J. Curiale, C. A. Ramos, P. Levy, R. D. Sánchez, F. Rivadulla, and J. Rivas. *Physica B*, **354**, (2004), 47 – 50.

Bibliografía

- [1] C. H. Ahn, J.-M. Triscone y J. Mannhart, *Nature* **424**, 1015 (2003).
- [2] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova y D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).
- [3] M. Bibes y A. Barthélémy, *IEEE Transactions on Electron Devices* **54**, 1003 (2007).
- [4] E. Dagotto, T. Hotta y A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- [5] J. M. D. Coey, M. Viret y S. von Molnar, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
- [6] N. D. Mathur y P. B. Littlewood, *Phys. Today* **56(1)**, 25 (2003).
- [7] C. Israel, M. J. Calderón y N. D. Mathur, *Materials Today* **10**, 24 (2007).
- [8] Y. Tokura, *Colossal Magnetoresistive Oxides, Capítulo 1: Fundamental Features of Colossal Magnetoresistive Manganese Oxides*, Advances in Condensed Matter Science, Vol.2 (Gordon and Breach Science Publishers, 2000), ISBN 90-5699-231-7.
- [9] S-W. Cheong y H. Y. Hwang, *Colossal Magnetoresistive Oxides, Capítulo 7: Ferromagnetism vs. Charge/Orbital Ordering in Mixed-Valent Manganites*, Advances in Condensed Matter Science, Vol.2 (Gordon and Breach Science Publishers, 2000), ISBN 90-5699-231-7.
- [10] E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance, The Physics of Manganites and Related Compounds* (Springer-Verlag, 2003), ISBN 978-3540432456.
- [11] S-W. Cheong y C. H. Chen, *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides, Capítulo 8: Striped Charge & Orbital Ordering in Perovskites Manganites*. (World Scientific Publishing, 1998), ISBN 981-02-3276-4.
- [12] S. Mori, C. H. Chen y S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3972 (1998).

- [13] M. Fäth, S. Freisem, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts y J. A. Mydosh, *Science* **285**, 1540 (1999).
- [14] M. Uehara, S. Mori, C. Chen y S.-W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
- [15] M. Quintero, A. G. Leyva, P. Levy, F. Parisi, O. Agüero, I. Torriani, M. G. das Virgens y L. Ghivelder, *Phys. B* **354**, 63 (2004).
- [16] P. Levy, F. Parisi, G. Polla, D. Vega, G. Leyva, H. Lanza, R. Freitas y L. Ghivelder, *Phys. Rev. B* **62**, 6437 (2000).
- [17] R. D. Sánchez, J. Rivas, C. Vázquez-Vázquez, A. López-Quintela, M. T. Causa, M. Tovar y S. Oseroff, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 134 (1996).
- [18] L. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martínez y X. Obradors, *Phys. Rev. B* **58**, R14697 (1998).
- [19] J. M. D. Coey, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5576 (1999).
- [20] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [21] G. J. Strijkers, J. H. J. Dalderop, M. A. A. Broeksteeg, H. J. M. Swagten y W. J. M. de Jonge, *J. Appl. Phys.* **86**, 5141 (1999).
- [22] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen y T. P. Russell, *Science* **290**, 2126 (2000).
- [23] F. D. Morrison, Y. Luo, I. Szafraniak, V. Nagarajan, R. B. Wehrspohn, M. Steinhart, J. H. Wendorff, N. D. Zakharov, E. D. Mishina, K. A. Vorotilov, A. S. Sigov, S. Nakabayashi, M. Alexe, R. Ramesh y J. F. Scott, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **4**, 114 (2003).
- [24] Y. Sui, R. Skomski, K. Sorge y D. Sellmyer, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1525 (2004).
- [25] L. Hueso y N. Mathur, *Nature* **427**, 303 (2004).
- [26] M. Spahr, Pstoschitzki-Bitterli, R. Nesper, M. Müller, F. Krumeich y H. Nissen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37**, 1263 (1998).
- [27] M. Niederberger, H. J. Muhr, F. Krumeich, F. Bieri, D. Gunther y R. Nesper, *Chem. Mater.* **12**, 1995 (2000).
- [28] L. Krusin-Elbaum, D. M. Newns, H. Zeng, V. Derycke, J. Z. Sun y R. Sandstrom, *Nature* **431**, 672 (2004).
- [29] M. Malta y R. M. Torresi, *Electrochem. Acta* **50**, 5009 (2005).
- [30] M. Malta, G. Louarn, N. Errien y R. M. Torresi, *J. Power Sources* **156**, 533 (2006).

- [31] M. Tagliazucchi, R. D. Sánchez, H. E. Troiani y E. J. Calvo, *Solid State Commun.* **137**, 212 (2006).
- [32] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Pan y Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1869 (2002).
- [33] D. Ma, L. Schadler, R. Siegel y J. Hong, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1839 (2003).
- [34] D. Ma, H. Zhang, J. Xu, J. Niu, Q. Yang, J. Sha y D. Yang, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 579 (2002).
- [35] P. Levy, A. G. Leyva, H. Troiani y R. D. Sánchez, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5247 (2003).
- [36] A. G. Leyva, P. Stoliar, M. Rosenbusch, V. Lorenzo, P. Levy, C. Albonetti, M. Cavallini, F. Biscarini, H. E. Troiani, J. Curiale y R. D. Sánchez, *J. Solid State Chem.* **177**, 3949 (2004).
- [37] J. Curiale, R. D. Sánchez, H. E. Troiani, A. G. Leyva y P. Levy, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 043113 (2005).
- [38] J. Curiale, R. D. Sánchez, H. E. Troiani, C. A. Ramos, H. Pastoriza, A. G. Leyva y P. Levy, *Phys. Rev. B* **75**, 224410 (2007).
- [39] A. G. Leyva, J. Curiale, H. E. Troiani, M. Rosenbusch, P. Levy y R. D. Sánchez, *Advances in Science and Technology* **51**, 54 (2006).
- [40] H. W. C. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni y C. Dekker, *Science* **293**, 76 (2001).
- [41] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi y C. Dekker, *Science* **294**, 1317 (2001).
- [42] G. H. Jonker y J. H. V. Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
- [43] J. H. V. Santen y G. H. Jonker, *Physica* **16**, 599 (1950).
- [44] G. H. Jonker, *Physica* **22**, 707 (1956).
- [45] J. Volger, *Physica* **20**, 49 (1954).
- [46] E. O. Wollan y W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
- [47] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [48] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [49] P. W. Anderson y H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).

- [50] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz y K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**(14), 2331 (1993).
- [51] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh y L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- [52] V. M. Goldschmidt, *Geochemistry* (Oxford University Press, 1958).
- [53] M. L. Rodríguez-Martínez y J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* **54**, R15622 (1996).
- [54] H. Wakai, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 1627 (2001).
- [55] F. Prado, R. D. Sánchez, A. Caneiro, M. T. Causa y M. Tovar, *J. Solid State Chem.* **146**, 418 (1999).
- [56] H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, N. P. Ong y B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2041 (1996).
- [57] R. D. Sánchez, D. Niebieskikwiat, D. G. Lamas, A. Caneiro, L. E. Hueso, J. Rivas, F. Rivadulla y M. A. López-Quintela, *Physica B* **320**, 115 (2002).
- [58] M. Bibes, L. Balcells, J. Fontcuberta, M. Wojcik, S. Nadolski y E. Jedryka, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 928 (2003).
- [59] M. A. López-Quintela, L. E. Hueso, J. Rivas y F. Rivadulla, *Nanotechnology* **14**, 212 (2003).
- [60] S. Roy, I. Dubenko, D. D. Edorh y N. Ali, *J. Appl. Phys.* **96**, 1202 (2004).
- [61] C. N. R. Rao y A. K. Raychaudhuri, *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides, Capítulo 1: Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Other Novel Properties of Manganates and Related Materials*. (World Scientific Publishing, 1998), ISBN 981-02-3276-4.
- [62] Y. Tomioka y Y. Tokura, *Colossal Magnetoresistive Oxides, Capítulo 8: Metal-Insulator Phenomena Relevant to Charge/Orbital-Ordering in Perovskite-Type Manganese Oxides.*, *Advances in Condensed Matter Science, Vol.2* (Gordon and Breach Science Publishers, 2000), ISBN 90-5699-231-7.
- [63] J. B. Goodenough, *Magnetism and Chemicals Bonds* (Interscience, de John Wiley & Sons, 1963).
- [64] A. J. Millis, *Colossal Magnetoresistive Oxides, Capítulo 2: Theory of CMR Manganites*, *Advances in Condensed Matter Science, Vol.2* (Gordon and Breach Science Publishers, 2000), ISBN 90-5699-231-7.

- [65] W. Thomson, *Proceedings of the Royal Society of London* **8**, 546 (1856-1857).
- [66] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich y J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [67] P. Schiffer, A. Ramirez, W. Bao y S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
- [68] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido y Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [69] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo y Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **53**, R1689 (1996).
- [70] H. Kuwahara y Y. Tokura, *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides, Capítulo 7: First-Order Insulator-Metal Transitions in Perovskite Manganites with Charge-Ordering Instability*. (World Scientific Publishing, 1998), ISBN 981-02-3276-4.
- [71] A. Moreo, S. Yunoki y E. Dagotto, *Science* **283**, 2034 (1999).
- [72] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio y S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **55**, 3015 (1997).
- [73] Q. Huang, J. W. Lynn, R. W. Erwin, A. Santoro, D. C. Dender, V. N. Smolyaninova, K. Ghosh y R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **61**, 8895 (2000).
- [74] K. H. Kim, M. Uehara, C. Hess, P. A. Sharma y S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2961 (2000).
- [75] L. Zhang, C. Israel, A. Biswas, R. L. Greene y A. de Lozanne, *Science* **298**, 805 (2002).
- [76] L. Ghivelder y F. Parisi, *Phys. Rev. B* **71**, 184425 (2005).
- [77] W. Wu, C. Israel, N. Hur, S. Park, S.-W. Cheong y A. de Lozanne, *Nature Materials* **5**, 881 (2006).
- [78] A. G. Leyva, *Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición*, Tesis de doctorado en ciencia y tecnología, mención física, Instituto de Tecnología J. Sabato (Universidad Nacional de General San Martín - Comisión Nacional de Energía Atómica) (2007).
- [79] I. Loscertales, A. Barrero, M. Márquez, R. Spretz, R. Velarde-Ortiz y G. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5376 (2004).
- [80] F. D. Morrison, L. Ramsay y J. F. Scott, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 527 (2003).

- [81] B. Hernandez, K. Chang, E. Fisher y P. Dorhout, *Chem. Mater.* **14**, 480 (2002).
- [82] Y. Luo, I. Szafraniak, N. D. Zakharov, V. Nagarajan, M. Steinhart y R. B. Wehrspohn, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 440 (2003).
- [83] K. Shanta Shankar, S. Kar, A. K. Raychauduri y G. N. Subbanna, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 993 (2004).
- [84] D. Zhu, H. Zhu y Y. H. Zhang, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, L519 (2002).
- [85] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Sounders College, 1976), ISBN 0-03-083993-9.
- [86] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids* (John Wiley & Sons, 1987), ISBN 0-471-62412-8.
- [87] D. B. Williams y C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy, Tomo I.* (Springer Science+Busines Media, Inc., 1996), ISBN 0-306-45324-X.
- [88] A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism* (John Willey & Sons, Inc., 2001), ISBN 978-0780360297.
- [89] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials* (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1972), ISBN 0-201-01218-9.
- [90] S. Chikazumi y S. H. Charap, *Physics of Magnetism* (Krieger Publishing Company, 1978), ISBN 0-88275-662-1.
- [91] R. M. Bozorth, *Ferromagnetism* (Van Nostrand Company, 1951), ISBN 978-0442010010.
- [92] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter* (Oxford University Press, 2001), ISBN 0-19-850591-4.
- [93] C. Kittel, *Rev. Mod. Phys.* **21**, 541 (1949).
- [94] R. D. Sánchez, D. Caeiro, M. Östlund, M. Servin, C. Vázquez-Vázquez, M. T. Causa, M. A. López-Quintela, J. Rivas y S. Oseroff, *Mater. Sci. Forum* **235-238**, 831 (1997).
- [95] R. D. Sánchez, J. Rivas, P. Vaqueiro, M. A. López-Quintela y D. Caeiro, *J. Magn. Magn. Mater.* **247**, 92 (2002).
- [96] E. C. Stoner y E. Wohlfarth, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **240**, 599 (1948), reimpresso en *IEEE Trans. Magn.* **27**, 3475 (1991).
- [97] C. Bean y J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **30**, S120 (1959).
- [98] J. L. Dormann, D. Fiorani y E. Tronc, *Adv. Chem. Phys.* **98**, 283 (1997).

- [99] W. C. Nunes, M. A. Novak, M. Knobel y A. Hernando, *J. Magn. Magn. Mater.* **226**, 1856 (2001).
- [100] A. A. Timopheev, S. M. Ryabchenko, V. M. Kalita, A. F. Lozenko, P. A. Trotsenko, V. A. Stephanovich, A. M. Grishin y M. Munakata (2008).
- [101] E. P. Wohlfarth, *J. Appl. Phys.* **29**, 595 (1958).
- [102] O. Henkel, *Physica Status Solidi* **7**, 919 (1964).
- [103] X.-D. Che y H. N. Bertram, *J. Magn. Magn. Mater.* **116**, 121 (1992).
- [104] J. García-Otero, M. Porto y J. Rivas, *J. Appl. Phys.* **87**, 7376 (2000).
- [105] P. E. Kelly, K. O'Grady, P. I. Mayo y R. W. Chantrell, *IEEE Transactions on Magnetics* **25**, 3881 (1989).
- [106] R. Street, J. C. Wooley y P. B. Smith, *Proc. Phys. Soc. London, Sect. A* **65**, 679 (1952).
- [107] E. P. Wohlfarth, *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**, L155 (1984).
- [108] P. Gaunt, *Philos. Mag.* **34**, 775 (1976).
- [109] L. Néel, *J. Phys. Radium* **12**, 339 (1951).
- [110] R. Street y J. C. Wooley, *Proc. Phys. Soc. London, Sect. A* **62**, 562 (1949).
- [111] F. Preisach, *Z. Phys.* **94**, 277 (1935).
- [112] E. D. Torre, *Magnetic Hysteresis* (IEEE Press, 1999), ISBN 9780780360419.
- [113] G. Bertotti, *Hysteresis in magnetism* (Academic Press, 1998), ISBN 0-12-093270-9.
- [114] A. de Blas del Hoyo, *Modelización de la histéresis magnética y su aplicación al cálculo numérico en máquinas eléctricas*, Tesis de doctorado en ingeniería electromecánica, Universidad Politécnica de Cataluña (2005).
- [115] M. I. Oliva, *Viscosidad Magnética e Interacciones Magnéticas*, Tesis de doctorado en física, Universidad Nacional de Córdoba (2005).
- [116] I. D. Mayergoyz, *Mathematical Models of Hysteresis* (Springer-Verlag, 1991), ISBN 978-0387973524.
- [117] P. Postolache, M. Cerhez, L. Stoleriu y A. Stancu, *IEEE Trans. Magn.* **39**, 2531 (2003).
- [118] C. R. Pike, A. P. Roberts y K. L. Verosub, *J. Appl. Phys.* **85**, 6660 (1999).

- [119] F. D. Saccone, L. G. Pampillo, M. Oliva, P. G. Bercoff, H. R. Bertorello y H. R. M. Sirkin, *Phys. Rev. B* **398**, 313 (2007).
- [120] E. Zavoiski, *J. Phys. (URSS)* **9**, 211 (1945).
- [121] A. Abragam y B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Oxford University Press, 1970).
- [122] C. P. Poole Jr., *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques* (Courier Dover Publications, 1996), ISBN 0-486-69444-5.
- [123] C. Vittoria, *Microwave Properties of Magnetic Films* (World Scientific, 1993), ISBN 981-02-1412-X.
- [124] J. Smit y H. G. Beljers, *Philips Res. Rep.* **10**, 113 (1955).
- [125] Y. Suzuki, H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, T. Siegrist, R. B. van Dover, A. Asamitsu y Y. Tokura, *J. Appl. Phys.* **83**, 7064 (1998).
- [126] R. D. Zysler, H. Romero, C. A. Ramos, E. D. Biasi y D. Fiorani, *J. Magn. Magn. Mater.* **266**, 233 (2003).
- [127] R. P. Borges, W. Guichard, J. G. Lunney y J. M. D. Coey, *J. Appl. Phys.* **89**, 3868 (2001).
- [128] J. Rivas, L. E. Hueso, A. Fondado, F. Rivadulla y M. A. López-Quintela, *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, 57 (2000).
- [129] P. K. Siwach, U. K. Goutam, P. Srivastava, H. K. Singh, R. S. Tiwari y O. N. Srivastava, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 14 (2006).
- [130] G. J. Snyder, R. Hiskes, S. DiCarolis, M. R. Beasley y T. H. Geballe, *Phys. Rev. B* **53**, 14434 (1996).
- [131] X. Batlle, M. G. del Muro, J. Tejada, H. Pfeiffer, P. Gönert y E. Sinn, *J. Appl. Phys.* **74**, 3333 (1993).
- [132] R. D. Zysler, C. A. Ramos, E. D. Biasi, H. Romero, A. Ortega y D. Fiorani, *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, 37 (2000).
- [133] F. C. Fonseca, G. F. Goya, R. F. Jardim, R. Muccillo, N. L. V. Carreño, E. Longo y E. R. Leite, *Phys. Rev. B* **66**, 104406 (2002).
- [134] W. C. Nunes, W. S. D. Folly, J. P. Sinnecker y M. A. Novak, *Phys. Rev. B* **70**, 014419 (2004).

- [135] R. D. Zysler, D. Fiorani y A. M. Testa, *J. Magn. Magn. Mater.* **224**, 5 (2001).
- [136] A. Butera, J. L. Weston y J. A. Barnard, *J. Appl. Phys.* **81**, 7432 (1997).
- [137] D. Otte, J. L. Weston, J. N. Zhou y J. A. Barnard, *J. Appl. Phys.* **85**, 7824 (1999).
- [138] M. Blanco-Mantecón y K. O'Grady, *J. Appl. Phys.* **296**, 124 (2006).
- [139] E. de Biasi, C. A. Ramos y R. D. Zysler, *J. Magn. Magn. Mater.* **262**, 235 (2003).
- [140] M. Kobayashi, Y. Ishikawa y S. Kato, *IEEE Trans. Magn.* **32**, 254 (1996).
- [141] M. T. Causa, M. Tovar, A. Caneiro, G. I. F. Prado, C. A. Ramos, A. Butera, B. Alascio, X. Obradors, S. Piñol, F. Rivadulla, C. Vázquez-Vázquez, M. A. López-Quintela, J. Rivas, Y. Tokura y S. B. Oseroff, *Phys. Rev. B* **58**, 3233 (1998).
- [142] J. Curiale, R. D. Sánchez, C. A. Ramos, A. G. Leyva y A. Butera, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, e218 (2008).
- [143] L. Ghivelder, R. S. Freitas, M. G. das Virgens, M. A. Continentino, H. Martinho, L. Granja, M. Quintero, G. Leyva, P. Levy y F. Parisi, *Phys. Rev. B* **69**, 214414 (2004).
- [144] M. Quintero y P. Levy, Campo coercitivo en cerámicos de $\text{La}_{0,325}\text{Pr}_{0,300}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$ (2006), comunicación interna.
- [145] I. G. Deac, S. V. Diaz, B. G. Kim, S.-W. Cheong y P. Schiffer, *Phys. Rev. B* **65**, 174426 (2002).
- [146] C. Acha, G. Garbarino y G. Leyva, *Physica B* **398**, 212 (2007).
- [147] P. Levy, F. Parisi, M. Quintero, L. Granja, J. Curiale, J. Sacanell, G. Leyva, G. Polla, R. Freitas y L. Ghivelder, *Phys. Rev. B* **65**, 140401 (2002).
- [148] V. Podzorov, B. G. Kim, V. Kiryukhin, M. E. Gershenson y S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **64**, 140406(R) (2001).
- [149] J. Sacanell, A. G. Leyva y P. Levy, *J. Appl. Phys.* **98**, 113708 (2005).
- [150] M. H. Quintero, *Propiedades eléctricas y magnéticas de $\text{La}_{0,625-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{0,325}\text{MnO}_3$* , Tesis de doctorado en ciencia y tecnología, mención física, Instituto de Tecnología J. Sabato (Universidad Nacional de General San Martín - Comisión Nacional de Energía Atómica) (2007).
- [151] L. B. Morales, *Efectos sustitucionales en el compuesto $\text{LaMn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($B = \text{Sn}, \text{Cr}$): propiedades estructurales y magnéticas*, Tesis de doctorado en física, Instituto Balseiro - Universidad Nacional de Cuyo (2004).

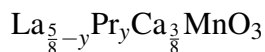
- [152] G. Dezanneau, O. Isnard, H. Roussel, A. Sin, M. Audier y H. Vincent, *Crystal Engineering* **5**, 347 (2002).
- [153] G. Dezanneau, A. Sin, H. Roussel, H. Vincent y M. Audier, *Solid State Comm* **121**, 133 (2002).
- [154] H. Berg, R. Müller, R. Borowski, B. Freitag, I. Müller y B. Roden, *J. Alloys Comp.* **267**, 279 (1998).
- [155] L. Civale, *Estructuras de flujo magnético en superconductores de alta temperatura crítica*, Tesis de doctorado en física, Instituto Balseiro - Universidad Nacional de Cuyo (1989).

Índice de temas

- anisotropías magnéticas, 33
 - de forma, 35
 - magnetocristalina, 33
- campo coercitivo
 - LPCMO, 123
 - LSMO / LCMO, 83
- campo desmagnetizante, 34
- capa magnéticamente muerta, 70
- caracterización
 - DRX, 28
 - estructural, 28
 - morfológica, 28
 - SEM, 32
 - TEM, 30
 - campo claro / campo oscuro, 31
 - difracción, 31
- CO (orden de carga), 19
- conclusiones generales, 147
- curvas inversas de primer orden, 45, 49
- DCD, definición, 42
- DE, mecanismo de
 - definición, 15
- desorden catiónico, 10
 - dispersión cuadrática media, 10
- dispositivos
 - electrónica, 3
 - espintrónica, 3
- doble intercambio, mecanismo de
 - definición, 15
 - t_{hop} , 15
- dominios magnéticos, 35
 - diámetro crítico de monodominio, 37
 - pared de dominio, 36
- energía de intercambio, 35
- energía magnetocristalina, 34
- energía magnetostática, 34
- estructura cristalina, 8
- factor de tolerancia
 - definición, 9
 - diagramas de fases para manganitas, 22
- factor desmagnetizante, 34
- FCC definición, 39
- FCW definición, 39
- FORC, 48
- función de Langevin, 80
- Goldsmith, factor de tolerancia, 9
- H_C
 - LPCMO, 123
 - LSMO / LCMO, 83
- Hund, reglas de, 13, 15
- IRM, definición, 42
- Jahn - Teller, efecto, 14
- Langevin, función de, 80
- $La_{1-x}Ca_xMnO_3$
 - diagramas de fases, 20
- liquid mix, 12
- litografía electrónica, 54

LPCMO

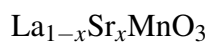
- campo coercitivo, 123
- micrografías, 113, 114, 163–166
- resistividad, 129
- susceptibilidad de alto campo, 121



- diagramas de fases, 24

LSMO

- FMR, 95
 - dependencia angular, 100
 - relación de dispersión, 99
- régimen superparamagnético, 80



- diagramas de fases, 21

LSMO / LCMO

- campo coercitivo, 83
- curvas FORC, 101
- diámetro crítico de monodominio, 69
- diagramas FORC, 103
- fanning*, 84
- interacciones, 90
- magnetización de saturación teórica, 67
- masa molar, 67
- MDL, 71
- micrografías, 61–63, 157–161
 - difracción, 65
- remanencia, 88
- susceptibilidad de alto campo, 76
- volúmen de activación, 93

método de llenado

- LI-A, 27
- LI-C, 27

magnetismo, 33

- anisotropía, 33
 - de forma, 35
 - magnetocristalina, 33
- campo desmagnetizante, 34
- energía de intercambio, 35

energía magnetocristalina, 34

energía magnetostática, 34

factor desmagnetizante, 34

magnetización

ciclo de histéresis

genérico, 40

S-W, 41

LPCMO, 116

LSMO / LCMO, 65

protocolos de medición

FCC / FCW / ZFC, 39

IRM / DCD, 42

saturación teórica

Mn^{3+} , Mn^{4+} , 13

magnetorresistencia

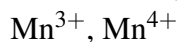
definición, 17

distintos tipos de, 17

manganeso

óxidos de, 10

orbitales, 13



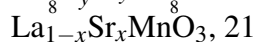
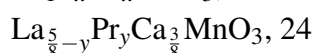
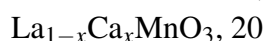
aporte a la magnetización, 13

manganitas

configuración electrónica, 12

diagramas de fases, 19

factor de tolerancia, 22



distintas familias de, 10

estado de oxidación, 10

estructura cristalina, 8

distorsión, 9

fases eléctricas y magnéticas, 19

intercambio, 15

introducción, 7

notación, 10

orbitales, 13

- propiedades eléctricas y magnéticas, 4, 14
- síntesis
 - distintos tipos de, 11
 - en vía húmeda, 12
 - muestras estudiadas, 26
 - reacción en estado sólido, 11
- separación de fases, 23
- valencia mixta, 11
- MDL, 70
 - irreversibilidad magnética, 87
 - LSMO / LCMO, 71
- micrografías
 - LPCMO, 113, 114, 163–166
 - LSMO / LCMO, 61–63, 157–161
 - difracción, 65
- moldes utilizados, 27
- monodominio magnético
 - diámetro crítico, 37
 - LSMO / LCMO, 69
- morfología
 - LMO, 136
 - LPCMO, 112, 114
 - LSCuO, 140
 - LSMO / LCMO, 60, 63
- MR, definición, 17
- nanoestructuras, 4
 - distintos tipos de, 5
- orbitales
 - e_g , 13
 - t_{2g} , 13
- orden de carga, 19
- oxígeno, octaedro, 8
- óxidos, 3
 - manganitas, 4
- parámetro δm , 43
- parámetros morfológicos
 - LMO, 136
 - LPCMO, 114
 - LSCuO, 140
 - LSMO / LCMO, 63
- $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$
 - diagramas de fases, 21
- perovskita
 - estructura cristalina, 8
 - distorsión, 9
- Preisach, modelo de, 46
- PS (separación de fases), 22
- remanencia
 - parámetro δm , 43
 - protocolos (IRM / DCD), 42
- resistividad
 - LPCMO, 129
- resonancia magnética, 51
 - ecuación de movimiento (FMR), 52
 - factor giromagnético, 51
- síntesis
 - en vía húmeda, 12
 - moldes utilizados, 27
 - muestras estudiadas, 26
 - método de llenado, 27
 - nanoestructuras
 - LMO, 135
 - LPCMO, 111
 - LSCuO, 140
 - LSMO / LCMO, 60
 - reacción en estado sólido, 11
- SE, mecanismo de
 - definición, 16
- separación de fases, 22
- Smit y Beljers, 52
 - condición de resonancia, 53
- SQR, definición, 78
- Stoner-Wohlfarth
 - campo coercitivo, 41
 - ciclo de histéresis, 41

- modelo de, 37
- temperatura de bloqueo, 38
- superintercambio, mecanismo de
 - definición, 16
- susceptibilidad de alto campo
 - definición, 76
 - LPCMO, 121
 - LSMO / LCMO, 76
- susceptibilidad irreversible, 44
- t (factor de tolerancia)
 - definición, 9
- tamaño de grano, distribución
 - LCMO, 64
 - LPCMO, 115
- temperatura de bloqueo, 38
- transistores, 3
- valencia mixta
 - sistemas de, 11
- viscosidad magnética, 45
- volúmen de activación, 45
- ZFC definición, 39
- χ_{HF}
 - definición, 76
 - LPCMO, 121
 - LSMO / LCMO, 76
- χ_{irr}
 - definición, 44

Educad a los niños y no será necesario castigar a los hombres.

Pitágoras, \approx 575 - 495 a. C.

Agradecimientos

Haber llegado al momento en el que estoy escribiendo estas líneas es una sensación muy difícil de reproducir con palabras. Es una mezcla de nostalgia, alegría y excitación. Nostalgia tal vez porque se termina una etapa muy linda, llena de buenos momentos y que siempre voy a recordar. Alegría por haber cumplido con el objetivo propuesto, y excitación por la nueva etapa que se aproxima. Este pequeño apartado al final de la tesis ocupa un gran lugar en mi vida, y tiene por objeto agradecerles a quienes contribuyeron de alguna u otra forma al trabajo. Sin exagerar estoy seguro en afirmar que gran parte de este tesis se debe al aporte de cada una de las personas que figuran en los próximos renglones.

En primera instancia le agradezco a Rodo la libertad y el apoyo que me dio siempre. Luego de varios años de trabajar juntos lo volvería a elegir como director, y no solo por sus cualidades profesionales sino también por las humanas. A Pablo quien me inició en el mundo de las manganitas y motivó fuertemente mi contacto con *la gente del CAB*, desconocida para mí hasta aquel entonces. Agradezco mucho también a las instituciones *públicas* que me permitieron concretar este proyecto. A la CNEA por brindarme el lugar de trabajo y parte de la beca, al CONICET por la otra parte de la beca y al IB por darle el contexto académico y humano a esta etapa de mi formación.

En el plano personal estoy muy agradecido con toda la gente del laboratorio de Resonancias Magnéticas. No solo por compartir el lugar de trabajo, el asado de fin de año o la motivación en diseñar un experimento nuevo para mostrar en la feria de ciencias, sino por que en más de una oportunidad la relación excedió los límites del laboratorio y fue mucho más que reconfortante. Sin poner criterio alguno más allá del orden con que van llegando a mi mente no quiero concluir este trabajo sin que sus nombres queden aquí escritos. Gracias a todo el plantel: Rodo, Alejandro, Carlos, Roberto, MaTe, Elin, Julián, Laura, Martín Saleta, Martín Sirena, Dina, Javi, Carlos Rojas, Emilio, Charly, Enio, Ettore, Horacio, Marina, Manolo, Gaby, José y Nicolás. Gracias Julio y Rubén, por que siempre estuvieron dispuestos a pensar en las soluciones a mis problemas con la mejor onda, y por que admiro mucho la capacidad creativa y la calidad con la que trabajan.

A Gaby Aurelio, que está en otra división pero es parte fundamental del equipo. Lo mismo puedo decir de Horacio, quien no solo me enseñó cosas de física, sino también que un martillo puede ser tan útil y necesario como un TEM. Mención especial para Alejandro, un revisor de lujo, para Julián por los consejos sobre el Mathematica y para Ettore por los aportes de \LaTeX .

En fin, gracias a todos por haber hecho que para mí, RM sea más que un lugar de trabajo.

Renglón aparte para Gaby Leyva, a quien admiro por su capacidad de trabajo, su calidad humana, y con quien disfruto mucho trabajar. Sin duda, uno de los pilares sobre los cuales se desarrolló esta tesis.

A Hernán, Moira y Walter, por las charlas sobre los nanotubos y las enseñanzas sobre técnicas asociadas a la realización de los nanocontactos. Sobre todo, por la buena onda y disposición permanente.

Fuera del laboratorio, muchas personas fueron fundamentales para mí a lo largo de estos casi cinco años. En primer lugar Mara, quien me llena de felicidad y acompaña cada uno de los días de la vida. Juntos es más fácil, divertido e interesante encarar cosas nuevas.

Muchas actividades me brindaron la alegría e inspiración fundamental para desarrollar este trabajo, desde cenas entre amigos, asados en la casa de más de uno o en villa Tacul, caminatas de todo tipo, salidas a correr, y hasta partidos de fútbol o meriendas después de esquiar. Muchas gracias a todos aquellos que quisieron compartir conmigo esos momentos: Axel, Elo, Pablito, Reni, Nico, Juli, Quique, Saio, Pampa, Irina, Julian, Flor, Horacio, Elin, Dani, Guille, Flor, Pablo L. y Willy. Gracias Astrid y Rodo, por la buena onda siempre y por las charlas gastronómicas y de todo tipo.

A Enzo, Fede y Pierre con quienes compartí mucho más que cuatro años de electrónica en la cátedra de experimental I. Fuerza Pierre!!!

A Leti, Mariano y Joaquín porque se que puedo contar con ellos y porque siempre es lindo reencontrarlos.

Parte de esto también se la debo a los amigos de siempre, aunque estos años no pudimos vernos tan seguido, siempre están presentes. Leo, Pablo, Martín, Ariel, Hugo, Flavio, Mario Camilo, Mariana, Mariela, Mercedes, Mica. Pato, que ya no está pero me sigue acompañando. Mariano, un capo, una de las personas con las que más disfruto charlar. Carla, una ídola, la amiga ideal!! y Martín, gracias por cuidarla. Lucas y Jose, con quienes disfruté mucho estudiar física. Pablo y Vane, con quienes espero reencontrarme pronto en el viejo continente. También a Luisito, con quien hace mucho surgió la curiosidad y el interés por las propiedades magnéticas. Andrés, por compartir las ganas de hacer las cosas lo mejor posible y creer que se puede.

A Oscar y Mercedes, dos de las mejores personas que me dio el colegio. A mi profe Jorge Ivaldi, por que hizo lo que hacía falta para que yo me de cuenta que de todas las ciencias, lo mío era *La Física*.

Muchas gracias a mi familia de Bariloche, *Los Granada*, fueron muy importantes para mí, todos y cada unos de estos días. Rolando Elena y Norita. También las cuñadas y cuñados Platenses, Anahí, Silvia, German y Seba, siempre presentes.

Finalmente, a mis padres: Carlos y Beatriz y a mi hermano Ariel, por que me acompañan siempre de la mejor forma imaginable, y por las ganas y dedicación que le ponen a cada una de las cosas.